

Fabricación de nanoestructuras biomoleculares y nanodispositivos electrónicos mediante Nanolitografía por Oxidación Local.

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas
presentada por

Ramsés-Valentín Martínez Garrido

Dirigida por el Prof. Ricardo García
en el Instituto de Microelectrónica de Madrid, CSIC.



Departamento de Física de la Materia Condensada
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid
España

Junio de 2009

Dedicado a

A mis padres Paloma y Valentín.

A mi hermana Cynthia.

Fabricación de nanoestructuras biomoleculares y nanodispositivos electrónicos mediante Nanolitografía por Oxidación Local.

Ramsés-Valentín Martínez Garrido

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas
Mayo de 2009

Resumen

Uno de los retos científicos y tecnológicos actuales consiste en el diseño, la fabricación y la operación de dispositivos formados por unos pocos átomos. Para convertir este reto en una realidad es necesario desarrollar técnicas de litografía que permitan la fabricación de dispositivos con dimensiones inferiores a 10 nm.

El Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) basa su funcionamiento en la detección de fuerzas a escala atómica mediante la medida óptica de la deflexión de una micropalanca muy sensible, que tiene situada una punta de forma piramidal en su extremo. Aunque la principal aplicación de este microscopio consiste en la caracterización topográfica de superficies, su versatilidad y precisión le han convertido en una importante herramienta para la fabricación de nanoestructuras.

En esta tesis se desarrolla y optimiza una técnica de nanofabricación basada en el confinamiento de reacciones químicas que permite la fabricación de motivos de tamaño inferior a los 10 nm. Estas nanoestructuras fabricadas con el AFM se utilizarán como centros de atracción electrostática para diferentes tipos de moléculas permitiendo su deposición preferencial. Finalmente, se trabajará en la posibilidad de utilizar los motivos realizados con el microscopio de fuerzas como máscaras frente

ataques químicos que permitan la fabricación de dispositivos de tamaño nanométrico.

La presente tesis está dividida en 5 capítulos y 2 apéndices. El primer capítulo introduce los conceptos y técnicas que se desarrollarán en la tesis así como el papel fundamental de la microscopía de fuerzas en los avances de la nanotecnología.

El resto de capítulos detallan los estudios realizados en el campo de la nanolitografía mediante microscopía de fuerzas con el objetivo de buscar nuevos aportes a la nanotecnología. En estos capítulos se abordan los siguientes temas:

1. La optimización de las litografías basadas en el confinamiento de reacciones electroquímicas con la punta del microscopio de fuerzas (Capítulo 2).
2. La fabricación de nanoestructuras moleculares funcionales mediante el control de las interacciones electrostáticas entre moléculas y sustrato (Capítulos 3 y 4).
3. La fabricación de nanodispositivos basados en nanohilos de silicio mediante la combinación de la litografía de oxidación local y el ataque químico selectivo (Capítulo 5).

En el apéndice A se describirá la monitorización de los procesos de litografía por AFM. El apéndice B se detallará el protocolo empleado para la eliminar los efectos de convolución de las imágenes AFM debidos al tamaño finito de la punta.

Financiación

Este trabajo ha sido financiado por los siguientes organismos:

- Centro Superior de Investigaciones Científicas - Fondo Social Europeo: Mediante una *Beca Predoctoral I3P-CSIC* en colaboración con la empresa Nanotec Electrónica.
- Ministerio de Ciencia e Innovación: *MAT2003-02655 / MAT2006-03833*.
- Comisión Europea: *NAIMO, IP NMP4-CT-2004-500355*.

Agradecimientos

Esta tesis no se habría podido realizar sin la colaboración de muchas personas que me han brindado su ayuda, conocimientos y apoyo. Quiero agradecerles a todos ellos cuanto han hecho por mí, para que este trabajo saliera adelante de la mejor manera posible.

Quedo especialmente agradecido a mi director de tesis Ricardo García, por la confianza que ha depositado siempre en mí y por la independencia con que me ha permitido realizar el trabajo que se resume en esta tesis. A mis mentores Marta Tello y Javier Martínez, quienes me introdujeron en el mundo de la nanotecnología, les agradezco todo lo que me han enseñado y todo lo que he aprendido de ellos. A mis compañeros del Laboratorio de Laboratorio de Fuerzas y Túnel les agradeceré siempre la amistad, ayuda y apoyo que me han dado en todo momento. A Los miembros de los departamentos de Administración y Mantenimiento del Intituto de Microelectrónica de Madrid debo agradecerles la amabilidad con que me han recibido siempre y la ayuda que siempre han estado dispuestos a darme.

Le agradezco a Sergio Tatay el haber sido un fiel amigo y compañero de laboratorio. Gracias por tu dedicación, por hacerme partícipe de tus ideas y por toda la ayuda que me has prestado a lo largo de mi tesis.

Por su especial apoyo en muchas ocasiones, por todas las conversaciones, por su amistad y compañerismo quiero expresar mi agradecimiento a "mis socios": Marco Chiesa, Dani Ramos y Juan Bautista. Gracias amigos por compartir tantas cosas conmigo, por hacerme sentir feliz y con fuerza.

A mis inolvidables compañeras Merce Antón y Marian Abellán, les agradezco que se convirtieran en mis amigas del alma, compañeras de correrías y pozo de mis secretos. Muchas gracias por todas las sonrisas que me habeis dedicado.

Margarita Sousa y David Hernández siempre estuvieron allí para escucharme y ayudarme con sus valiosos consejos. A ambos les agradezco la agradable sensación que uno siente cuando sabe que cuidan de él.

A la doctora Sonia Antoranz Contera le estaré siempre agradecido por darme desinteresadamente su sincera amistad, su ayuda y miles de consejos que guiaron mis pasos y se convirtieron en un trampolín para mi experiencia.

I would like to thank Prof. Francesco Stellacci for giving me the opportunity of being part of the SuNMaG group at MIT for a short scientific stay abroad. I also like to express my gratitude to my friends Kislun Voïtchovsky and Jin Young Kim who shared with me a lot of their expertise and research insight.

A Rocío Aguilar le agradezco el apoyo, la comprensión y el amor que me permite sentir que puedo lograr lo que me proponga. Gracias por escucharme, por tus consejos y por quererme tanto. Gracias por ser parte de mi vida; eres lo mejor que me ha pasado.

Para el final he dejado los agradecimientos más especiales, aquellos dirigidos a quien esta tesis está dedicada, a mi familia:

Gracias a mi madre por cederme un trozo de su vida, por educarme con su ejemplo y por no rendirse nunca conmigo. Gracias a mi padre por ser un buen hombre, por su paciencia y por enseñarme a enfrentar los obstáculos con alegría. Gracias a mi hermana por su cariño, por su ayuda incondicional, y por enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr objetivos. Vosotros me enseñasteis a dudar, a decidir, a reconocer mis errores, a darme cuenta una y otra vez que al final teníais razón. Gracias por ayudarme siempre, por convertirme, por pulirme. Por ser mi inspiración para alcanzar mis metas. Por quererme. Porque daría mi vida por vosotros. Mil gracias, de corazón, que ahora es más vuestro que mío, y que lo seguirá siendo hasta que muera.

Índice general

Resumen	V
Agradecimientos	IX
Índice general	XX
Índice de figuras	XXVII
Índice de tablas	XXIX
Abreviaturas	XXXI
1. El Microscopio de Fuerzas Atómicas como herramienta para la Nanotecnología.	1
1.1. Nanotecnología	2
1.2. El Microscopio de Fuerzas Atómicas	4
1.2.1. Evolución histórica del AFM	4
1.2.2. Fundamento y componentes principales de un AFM	5
1.2.2.1. El elemento sensor: La micropalanca . .	6
1.2.2.2. El detector del movimiento de la micropalanca: el fotodiodo	8
1.2.2.3. Sistema para mover la punta respecto a la muestra: el piezoeléctrico	8
1.2.2.4. Otros elementos:	9
1.2.3. Modos de trabajo del AFM	10

1.2.3.1.	Modo de contacto	13
1.2.3.2.	Modos dinámicos	14
1.2.4.	Tipos de imágenes (señales adquiridas)	17
1.2.4.1.	Imagen de topografía	17
1.2.4.2.	Imagen de fase	17
1.2.5.	Resolución del Microscopio de Fuerzas Atómicas .	18
1.3.	El AFM como herramienta de nanofabricación	19
1.3.1.	Nanoshaving y nanografting	20
1.3.2.	Nanolitografía Dip-Pen	21
1.3.3.	La Nanolitografía por Oxidación Local	23
	Referencias	28
2.	Nanolitografía basada en la formación y manipulación de meniscos líquidos de naturaleza orgánica a escala nanométrica.	37
2.1.	Introducción	38
2.2.	Procedimiento experimental	39
2.2.1.	Protocolo para el confinamiento de reacciones químicas con el AFM	39
2.2.1.1.	Protocolo de fabricación de nanoestructuras con el AFM mediante la confinación nanométrica de campos eléctricos elevados	40
2.2.1.2.	Montaje empleado para buscar el límite en la miniaturización de los motivos fabricados	41
2.2.2.	Montaje empleado en las medidas de las corrientes eléctricas que intervienen en el proceso de nanofabricación	42

2.2.3.	Protocolo para el confinamiento de reacciones químicas mediante fabricación en paralelo	44
2.2.4.	Proceso de caracterización de las nanoestructuras mediante Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X	45
2.3.	Resultados	46
2.3.1.	Confinamiento de reacciones químicas en el seno de meniscos líquidos apolares con el AFM	46
2.3.1.1.	Descripción del proceso de fabricación de nanoestructuras	46
2.3.1.2.	Estudio de la cinética de la reacción	47
2.3.1.3.	Estudio de la dependencia con la polaridad	49
2.3.1.4.	Estudio de la corriente de Faraday que propicia la formación de nanoestructuras en atmósfera de octano	50
2.3.1.5.	Nanolitografía sobre superficies de cm^2 mediante la nanofabricación en paralelo	53
2.3.1.6.	Límite en la miniaturización	54
2.3.1.7.	Estudio de la naturaleza química de las nanoestructuras fabricadas	59
2.3.2.	Extrapolación del método: Fabricación de nanoestructuras mediante la ruptura de moléculas de CO_2 con el AFM	64
2.3.2.1.	Cinética de la reacción	67
2.3.2.2.	Estudio de la corriente eléctrica en la formación de nanoestructuras por ruptura de CO_2	68
2.3.2.3.	Estudio de la naturaleza química de las nanoestructuras fabricadas con CO_2	73

2.4. Conclusiones	75
2.5. Perspectivas y trabajo futuro	78
Referencias	82
 3. Posicionamiento de imanes unimoleculares sobre motivos de SiO₂ con precisión nanométrica	 83
3.1. Introducción	84
3.1.1. Estructura y propiedades magnéticas de los imanes unimoleculares	85
3.1.1.1. Las moléculas de Mn ₁₂ -ace	85
3.1.1.2. Las moléculas de Mn ₁₂ -bet	86
3.1.1.3. Histéresis magnética	88
3.1.1.4. Efecto túnel cuántico en la magnetización	89
3.1.2. Métodos de ordenamiento molecular	90
3.1.2.1. Ordenamiento molecular mediante interacciones no covalentes	91
3.1.2.2. Ordenamiento molecular mediante interacciones covalentes	91
3.2. Procedimiento experimental	92
3.2.1. Preparación de las disoluciones de Mn ₁₂	92
3.2.2. Protocolo de deposición de los derivados de Mn ₁₂	93
3.2.3. Preparación de los substratos empleados	93
3.2.3.1. Superficies de silicio limpio	93
3.2.3.2. Superficies de silicio funcionalizadas con el grupo amino (-NH ₂)	94

3.2.3.3.	Fabricación de patrones de óxido de silicio sobre superficies funcionalizadas con el grupo amino mediante LON	95
3.2.3.4.	Preparación de los substratos empleados en la deposición preferencial de Mn_{12} sobre superficies de cm^2	95
3.2.4.	Caracterización del estado de las moléculas tras su deposición	96
3.2.4.1.	Caracterización mediante Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X	96
3.2.4.2.	Caracterización mediante Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios por Tiempo de Vuelo	96
3.3.	Resultados	97
3.3.1.	Desarrollo de un protocolo para la deposición preferencial de imanes moleculares sobre motivos de SiO_2	97
3.3.2.	Deposición preferencial de Mn_{12} -bet sobre franjas	100
3.3.3.	Deposición preferencial de Mn_{12} -bet sobre puntos	103
3.3.4.	Deposición preferencial de Mn_{12} -bet sobre áreas de cm^2	105
3.3.5.	Estudio de la dependencia en volumen de la deposición	106
3.3.6.	Evolución temporal de la preferencialidad en el posicionamiento de las moléculas de Mn_{12} -bet	107
3.3.7.	Caracterización del estado de las moléculas tras su deposición	109
3.3.7.1.	Análisis estructural mediante XPS	109

3.3.7.2. Análisis estructural mediante ToF-SIMS	112
3.4. Conclusiones	113
3.5. Perspectivas y trabajo futuro	115
Referencias	117
4. Nanoposicionamiento de biomoléculas portadoras de nanopartículas controlado por pH	123
4.1. Introducción	124
4.1.1. Estructura y propiedades de la molécula de ferritina	124
4.1.2. Ordenamiento de nanopartículas sobre distintas superficies	126
4.2. Procedimiento experimental	128
4.2.1. Preparación de las disoluciones de ferritina y protocolo para su deposición	128
4.2.2. Preparación de los substratos empleados	129
4.2.2.1. Limpieza de las muestras	129
4.2.2.2. Funcionalización de superficies con APTES	129
4.2.2.3. Funcionalización de superficies con OTS	130
4.2.3. Proceso para la eliminación de la apoferritina mediante pirólisis	130
4.2.4. Proceso de reducción de los núcleos de ferritina mediante su exposición a plasma de oxígeno	131
4.2.5. Fabricación de sellos de PDMS	131
4.2.6. Preparación de los sellos de PDMS para la funcionalización de superficies de silicio con OTS mediante Litografía de Impresión por Microcontacto.	132

4.2.7. Protocolo para la deposición de biomoléculas con una resolución de 10 nm mediante "Controlled De-wetting"	134
4.2.8. Medidas magnéticas de las moléculas de ferritina.	135
4.2.9. Condiciones óptimas para la fabricación de óxidos en las distintas superficies.	135
4.3. Resultados	137
4.3.1. Estudio de la adherencia de las moléculas de ferritina sobre los distintos sustratos empleados.	137
4.3.2. Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH ácido sobre motivos fabricados mediante oxidación local.	139
4.3.3. Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro sobre motivos fabricados mediante oxidación local.	141
4.3.4. Estudio de la reversibilidad del proceso de deposición.	143
4.3.5. Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro sobre superficies de cm^2	145
4.3.5.1. Deposición preferencial de ferritina a pH neutro mediante la funcionalización secuencial de OTS y APTES	146
4.3.5.2. Duplicación en la resolución del método mediante el control de la presión ejercida sobre el sello en el estampado	147
4.3.5.3. Estampado directo de las moléculas de ferritina mediante su absorción en sellos de PDMS.	150

4.3.5.4.	Alta precisión en el posicionamiento de las biomoléculas mediante "Controlled De-wetting"	151
4.3.6.	Reducción controlada del tamaño de las partículas depositadas mediante plasma de oxígeno	153
4.3.7.	Estudio de las propiedades magnéticas de la ferritina mediante Microscopía de Fuerzas Magnéticas.	156
4.4.	Conclusiones	160
4.5.	Perspectivas y trabajo futuro	161
	Referencias	163
5.	Fabricación de nanodispositivos basados en nanohilos de silicio.	169
5.1.	Introducción	170
5.1.1.	Técnicas para la fabricación de SiNW	171
5.1.2.	Aplicaciones de los SiNW	171
5.1.2.1.	Nanotransistores de efecto campo basados en SiNWs	172
5.1.2.2.	Sensores basados en SiNWs	172
5.2.	Procedimiento experimental	174
5.2.1.	Proceso de fabricación de SiNW a partir de substratos tipo Si/SiO ₂ /Si	174
5.2.1.1.	Optimización de las condiciones de fabricación de SiNWs	176
5.2.2.	Caracterización eléctrica de los SiNWs	178
5.2.3.	Proceso de síntesis de nanopartículas metálicas	179
5.2.4.	Caracterización física de las nanopartículas metálicas	180

5.2.5. Inmovilización de nanopartículas metálicas sobre la superficie de nanohilos de silicio mediante "funcionalizaciones clic" 181

5.2.6. Protocolo para la caracterización de la respuesta lumínica de los fotosensores fabricados a partir de nanohilos de silicio y nanopartículas metálicas . . 183

5.3. Resultados 184

5.3.1. Fabricación de nanotransistores basados en nanohilos de silicio 184

5.3.1.1. Fabricación de un nanotransistor de 4 terminales 184

5.3.1.2. Límite en la miniaturización. Fabricación de un nanotransistor con una anchura de canal de 4 nm 186

5.3.1.3. Versatilidad de la técnica. Fabricación de SiNWs con formas predefinidas 191

5.3.2. Fabricación de fotosensores combinando las propiedades de los nanohilos de silicio y las nanopartículas metálicas 194

5.4. Conclusiones 198

5.5. Perspectivas y trabajo futuro 200

Referencias 202

Apéndices **208**

A. Programas de litografía para la nanofabricación mediante AFM. **209**

A.1. Descripción del módulo de litografía empleado 210

A.1.1. Programa para la fabricación de matrices de puntos de SiO ₂	211
B. Reconstrucción de imágenes AFM distorsionadas por el tamaño finito de la punta.	215
B.1. Introducción	216
B.2. Teoría general	216
B.3. Reconstrucción de imágenes mediante aproximación parabóli- ca	219
B.4. Imágenes irreconstructibles: Contacto doble de la punta .	221
Referencias	225
Conclusiones generales	227
 Lista de publicaciones	 231

Índice de figuras

1.1. Dominio de trabajo de la nanotecnología.	3
1.2. Fundamento de la Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM).	6
1.3. Micropalanca empleadas para la toma de imágenes con AFM.	7
1.4. Tipos de sistemas piezoeléctricos.	9
1.5. Fuerza experimentada por la punta del AFM al acercarse a la superficie de la muestra.	12
1.6. Fundamento de la obtención de información composicional mediante imágenes de fase por AFM.	18
1.7. Diseño de nanoestructuras moleculares mediante <i>nano-grafting</i>	21
1.8. Creación de dominios moleculares mediante <i>Dip-Pen</i>	22
1.9. Fuerza experimentada por la punta del AFM al acercarse a la superficie de la muestra.	24
2.1. Diseño experimental empleado para el confinamiento de reacciones electroquímicas con el AFM.	41
2.2. Diseño experimental empleado para optimizar la miniaturización de los motivos fabricados.	42
2.3. Diseño experimental empleado en el estudio de las corrientes de Faraday que rigen las reacciones electroquímicas confinadas con el AFM.	43
2.4. Esquema del proceso de nanofabricación en paralelo.	45

2.5. Captura mediante osciloscopio digital de la amplitud de oscilación de la micropalanca en los diferentes estadios que conllevan la formación de una nanoestructura elemental a confinar una reacción química en un menisco líquido. . .	47
2.6. Fabricación de matrices de nanoestructuras mediante el confinamiento de reacciones electroquímicas en meniscos no polares con pulsos de duración variable y voltaje constante.	48
2.7. Gráficas semilogarítmicas que muestran la cinética de la reacción con que se forman las distintas nanoestructuras.	49
2.8. Imágenes de topografía y perfiles de las nanoestructuras fabricadas mediante la aplicación de pulsos de voltaje de idéntica duración e intensidad pero con diferente polaridad.	50
2.9. Cinética de fabricación de nanoestructuras en atmósfera de octano operando el AFM en modo contacto.	51
2.10. Intensidad máxima y carga transferida en la fabricación de nanoestructuras por el confinamiento de una reacción electroquímica en un menisco líquido de octano.	52
2.11. Transferencia de carga que propicia la formación de nanoestructuras en atmósfera de octano en función del volumen de las mismas.	53
2.12. Escalado de la técnica de confinamiento de reacciones químicas mediante fabricación en paralelo.	54
2.13. Conjunto de líneas interdigitadas con una periodicidad mínima de 10 nm fabricadas en atmósfera de octano. . .	57
2.14. Conjunto de líneas paralelas con una periodicidad de 6 nm fabricadas en atmósfera de octano.	58
2.15. Respuesta de las nanoestructuras fabricadas ante el ataque químico con HF.	61

2.16. Análisis composicional de las nanoestructuras fabricadas con octano mediante espectroscopía XPS.	63
2.17. Estructura de Lewis y esquema tridimensional de la molécula de CO ₂	64
2.18. Generación de nanoestructuras mediante la descomposición de moléculas de CO ₂	66
2.19. Fabricación en paralelo de nanoestructuras mediante ruptura de moléculas de CO ₂ sobre superficies de cm ²	67
2.20. Cinéticas de la reacción de ruptura de CO ₂ mediante la aplicación de pulsos de voltaje de intensidad constante y duración variable para diferentes polaridades.	69
2.21. Cinéticas de la reacción de ruptura de CO ₂ mediante la aplicación de pulsos de voltaje de duración constante e intensidad variable para diferentes polaridades.	70
2.22. Gráficos de la corriente medida en la formación de motivos mediante la ruptura molecular del CO ₂ con el AFM. . . .	71
2.23. Relación entre la intensidad de corriente registrada en la reacción y el tamaño de las estructuras fabricadas.	72
2.24. Resistencia al ataque químico con HF de las nanoestructuras fabricadas por descomposición del CO ₂ a campos eléctricos elevados.	73
2.25. Solubilidad de las nanoestructuras fabricadas en atmósfera de CO ₂	74
2.26. Análisis XPS de las nanoestructuras generadas por la ruptura de CO ₂ mediante la aplicación de campos eléctricos elevados.	76
3.1. Dimensiones moleculares del derivado Mn ₁₂ -ace.	85
3.2. Explicación del comportamiento imán exhibido por los derivados de Mn ₁₂	87

3.3. Composición de la molécula de $\text{Mn}_{12}\text{-ace}$ y sus ciclos de histéresis magnética.	89
3.4. Funcionalización de superficies de silicio con grupos amino ($-\text{NH}_2$).	94
3.5. Estudio de la densidad de imanes moleculares depositados sobre las distintas superficies empleadas.	99
3.6. Esquema del procedimiento ideado para lograr el posicionamiento a nanoescala de imanes unimoleculares. . . .	101
3.7. Motivos fabricados mediante oxidación local antes y después del posicionamiento a nanoescala de los imanes unimoleculares $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$	102
3.8. Posicionamiento de imanes unimoleculares con precisión nanométrica sobre una matriz de óxidos de silicio fabricada mediante LON.	104
3.9. Procedimiento ideado para lograr el posicionamiento a nanoescala de imanes unimoleculares sobre áreas de cm^2 . .	106
3.10. Dependencia de la deposición de imanes unimoleculares con la altura de los motivos de SiO_2	108
3.11. Evolución temporal de la deposición preferencial de $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$ sobre una franja de SiO_2	110
3.12. Espectros XPS del nivel nuclear C1s del $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$	112
3.13. Espectro ToF-SIMS del $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$ tras su deposición. . .	114
4.1. Estructura de la biomolécula de ferritina y esquema de su empleo en la formación de nanopartículas.	125
4.2. Sellos de PDMS obtenidos a partir de un DVD convencional.	133
4.3. Curvas cinéticas de la oxidación local sobre las distintas superficies empleadas.	136

4.4. Dependencia con el pH de la densidad de carga que presentan las biomoléculas y las distintas superficies empleadas.	138
4.5. Estudio de la densidad de biomoléculas depositadas sobre los diferentes superficies empleadas en función del pH de la disolución empleada en la deposición.	140
4.6. Confinamiento a nanoescala de las moléculas de ferritina depositadas a pH 3 sobre motivos de SiO ₂ fabricados mediante Nanolitografía por Oxidación Local sobre una muestra de silicio funcionalizado con APTES.	142
4.7. Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH 6,5 combinando la funcionalización de superficies y la Nanolitografía por Oxidación Local.	144
4.8. Comprobación de la reversibilidad del proceso de deposición preferencial de biomoléculas en base al pH de la disolución.	145
4.9. Funcionalización selectiva de superficies de silicio de cm ² con OTS mediante μ CP.	147
4.10. Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro sobre superficies de silicio de cm ² mediante funcionalización por μ CP.	148
4.11. Duplicación en la resolución de la funcionalización selectiva de superficies de silicio de cm ² con OTS mediante μ CP a presión controlada.	149
4.12. Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro sobre superficies de cm ² combinando la funcionalización secuencial con OTS y APTES y la técnica de μ CP a presión controlada.	150
4.13. Deposición preferencial de biomoléculas sobre superficies con funcionalización amino mediante μ CP.	151

4.14. Confinamiento espacial unidimensional en la deposición de moléculas de ferritina mediante <i>Controlled Dewetting</i> . . .	152
4.15. Estudio de la reducción de tamaño de las biomoléculas depositadas mediante ataque por plasma de O ₂	154
4.16. Moléculas de ferritina antes y después de la reducción de su tamaño mediante un proceso de pirólisis y la exposición a plasma de oxígeno.	155
4.17. Caracterización de los motivos mediante Microscopía de Fuerzas Magnéticas.	157
4.18. Medida de control: Caracterización de puntos cuánticos de InSb sobre ITO mediante MFM.	158
4.19. Medida de control: Caracterización MFM de la ferritina polarizando la punta en sentido sur-norte.	159
4.20. Medida de control: Caracterización MFM de la ferritina polarizando la punta en sentido norte-sur.	159
5.1. Efecto Transistor.	173
5.2. Substratos SOI empleadas en la fabricación de nanohilos de silicio.	175
5.3. Esquema del proceso de fabricación de SiNWs mediante litografía de oxidación local sobre substratos SOI.	177
5.4. Optimización del ataque químico del SOI mediante Ataque por Iones Reactivos (RIE).	179
5.5. Mesa de puntas empleada en la caracterización eléctrica de los SiNWs.	180
5.6. Funcionalización de superficies de silicio con grupos N ₃ . .	181
5.7. Esquema del anclaje de nanopartículas sobre superficies de silicio mediante " <i>funcionalizaciones clic</i> ".	182

5.8. Nanotransistor de cuatro terminales formado por dos nanohilos de silicio perpendiculares.	185
5.9. Características I-V de un transistor de 4 terminales basado en 2 nanohilos de silicio cruzados perpendiculares.	186
5.10. Curvas de transferencia de dos de los recorridos posibles en el nanotransistor de 4 terminales.	187
5.11. Imágenes de un transistor basado en un nanohilo de silicio de 4nm de anchura.	189
5.12. Demostración de la versatilidad de la técnica de fabricación de SiNWs.	192
5.13. Fabricación de SiNWs con diferentes geometrías sobre posiciones predeterminadas de un mismo dispositivo.	193
5.14. Caracterización de la estructura y la absorción lumínica de las nanopartículas de oro empleadas.	195
5.15. Fotosensor creado mediante la deposición de una monolapa de nanopartículas metálicas sobre la superficie de un nanotransistor basado en un nanohilo de silicio.	196
5.16. Características I-V del nanotransistor antes y después de combinar las propiedades eléctricas del SiNW con las propiedades físicas de las nanopartículas metálicas.	197
5.17. Respuesta lumínica de los dispositivos fotosensores fabricados.	198
B.1. Efecto de convolución de las imágenes de AFM producido por el tamaño finito de la punta.	217
B.2. Reconstrucción de la imagen real de la nanoestructura mediante la aproximación parabólica de la punta y la nanoestructura.	220
B.3. Reconstrucción de la imagen AFM obtenida en el caso de la existencia de puntos de contacto doble.	222

Índice de tablas

1.1. Fuerzas de interacción relevantes en un AFM.	11
2.1. Límites actuales en la miniaturización de patrones estables en aire para los diferentes tipos de litografías.	55
2.2. Relación de los parámetros cinéticos obtenidos para el agua, etanol, octano y 1-octeno.	59
3.1. Energías de enlace obtenidas a partir del espectro XPS. .	111
3.2. Asignación de los picos característicos del espectro ToF- SIMS de la molécula de Mn ₁₂ -bet.	113
4.1. Ángulos de contacto del agua con las distintas superficies estudiadas.	137
5.1. Velocidades de ataque químico mediante KOH y RIE sobre los distintos planos cristalinos del silicio.	178
5.2. Comparación entre las principales características de los fotosensores basados en SiNW y AuNPs y los fotosensores de silicio comerciales.	199

Abreviaturas

AES: Auger Electron Spectroscopy, *Espectroscopía de Electrones Auger*.

AFM: Atomic Force Microscope, *Microscopio de Fuerzas Atómicas*.

APTES: 3-Aminopropyltriethoxysilane.

CMOS: Complementary Metal Oxide Semiconductor, *Metal Óxido Semiconductor Complementario*.

CVD: Chemical Vapor Deposition, *Deposición Química en Fase Vapor*.

DPN: Dip Pen Nanolithography, *Nanolitografía Dip Pen*.

DVD: Digital Versatil Disc, *Disco Versátil Digital*.

EBL: Electron Beam Lithography, *Litografía por Haz de Electrones*.

ITO: Indium-Tin Oxide. *Óxido de Indio Estaño*.

LCD: Lithography Controlled Dewetting.

LON: Local Oxidation Nanolithography, *Nanolitografía por Oxidación Local*.

MFM: Magnetic Force Microscopy, *Microscopía de Fuerzas Magnéticas*.

Mn₁₂: *Imán Unimolecular Manganeso 12*.

Mn₁₂-ace: *Derivado Manganeso 12 acetato*.

Mn₁₂-bet: *Derivado Manganeso 12 betaína*.

MOSFET: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor, *Transistor de Efecto Campo Metal Óxido Semiconductor*.

NP: Nanoparticle, *Nanopartícula*.

OTS: Octadecyltrichlorosilane.

PDMS: Polydimethylsiloxane.

POL: Parallel Oxidation Lithography, *Litografía por Oxidación en Paralelo*.

RH: Relative Humidity, *Humedad Relativa*.

RIE: Reactive Ion Etching, *Ataque por Iones Reactivos*.

SAM: Self Assembled Monolayer, *Monocapa Molecular Autoensamblada*.

SEM: Scanning Electron Microscope, *Microscopio Electrónico de Barrido*.

SiNW: Silicon Nanowire, *Nanohilo de Silicio*.

SMM: Single Molecule Magnet, *Imán Unimolecular*.

SNOM: Near-field Scanning Optical Microscope, *Microscopio Óptico de Barrido de Campo Cercano*.

SOI: Silicon On Insulator, *Substratos tipo Si / SiO₂ / Si*.

SPL: Scanning Probe Lithographies, *Litografías de Campo Cercano*.

SPM: Scanning Probe Microscopy, *Microscopía de Campo Cercano*.

STM: Scanning Tunneling Microscope, *Microscopio de Efecto Túnel*.

TEM: Transmission Electron Microscope, *Microscopio Electrónico de Transmisión*.

ToF-SIMS: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy, *Espectroscopía de Masas por Tiempo de Vuelo de los Iones Secundarios*.

UHV: Ultra High Vacuum, *Ultra Alto Vacío*.

XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X*.

μCP: Microcontact Printing, *Impresión por Microcontacto*.

1

El Microscopio de Fuerzas Atómicas como herramienta para la Nanotecnología.

*"Comprender las cosas que nos rodean es la mejor
preparación para comprender las cosas que hay mas allá".*

Hipatia (355–415).

LA nanotecnología se nos muestra hoy como una potentísima herramienta capaz de volver a transformar la sociedad cómo ya lo hiciese la microelectrónica en la primera mitad del siglo XX. Los avances de este campo de la ciencia tendrán repercusión en una amplia gama de industrias como el sector de las comunicaciones, la industria farmacéutica, la industria de los electrodomésticos, la industria de seguridad y defensa y la industria de la exploración espacial. Nuestro entorno también se beneficiará, en tanto que la producción de energía será más económica y limpia y se utilizarán materiales más ecológicos. No obstante, para hacer de ese futuro una realidad, han de desarrollarse nuevas técnicas que permitan la modificación de superficies, la fabricación de nanoestructuras, la organización molecular y el diseño de nanodispositivos.

Por su capacidad para caracterizar y manipular superficies a escalas de millonésimas de milímetro, los microscopios de campo cercano y, especialmente, el microscopio de fuerzas atómicas serán las herramientas que ayuden al hombre a desvelar los misterios del mundo nanométrico.

1.1

Nanotecnología

La nanotecnología ha sufrido a lo largo de los últimos años un auge espectacular en el mundo científico. Se trata de un valor en alza que atrae la actividad de multitud de grupos científicos, empresas e investigadores.

El prefijo "nano" proviene del latín "nanus" que significa "enano". En ciencia y tecnología "nano" quiere decir 10^{-9} , es decir, una milmillonésima parte (0.000000001). Un nanómetro (nm) es, por tanto, la milmillonésima parte de un metro, lo que equivale a un tamaño decenas de miles de veces más pequeño que el diámetro de un cabello humano.

Las propiedades de los materiales y los principios de la Física que los rigen son distintos a una escala nanométrica, siendo necesario recurrir a la Física Cuántica para poder entender este nuevo comportamiento. Son precisamente los efectos cuánticos los que van a permitir desarrollar materiales y procesos con nuevas funcionalidades y comportamientos.

Desde este punto de vista, la nanotecnología y la nanociencia se definen como el conjunto de técnicas y ciencias en las cuales se estudian, manipulan y obtienen de manera controlada, materiales, sustancias y dispositivos de dimensiones nanométricas [1].

La potencialidad que se esconde detrás de la posibilidad de trabajar con materiales o dispositivos a estas escalas fue apuntada por Richard P. Feynman (Premio Nobel de Física 1965) en diciembre de 1959, durante su famosa charla "*There is plenty of room at the bottom*" [2, 3]. Pero hubo que esperar hasta 1971 para que el término Nanotecnología fuera utilizado por primera vez por Norio Taniguchi, refiriéndose a la técnica aplicada en la maquinaria de ultra-precisión [4]. No obstante, el verdadero nacimiento de la nanotecnología se produce con la invención del microscopio de efecto túnel en 1981 por Binnig y Rohrer (ambos, Premio Nobel de Física 1986).

Este proyecto se encuadra dentro del área de la nanotecnología o más específicamente de la nanociencia (ciencia para la nanotecnología). La figura 1.1 establece la definición de esta área de conocimiento.

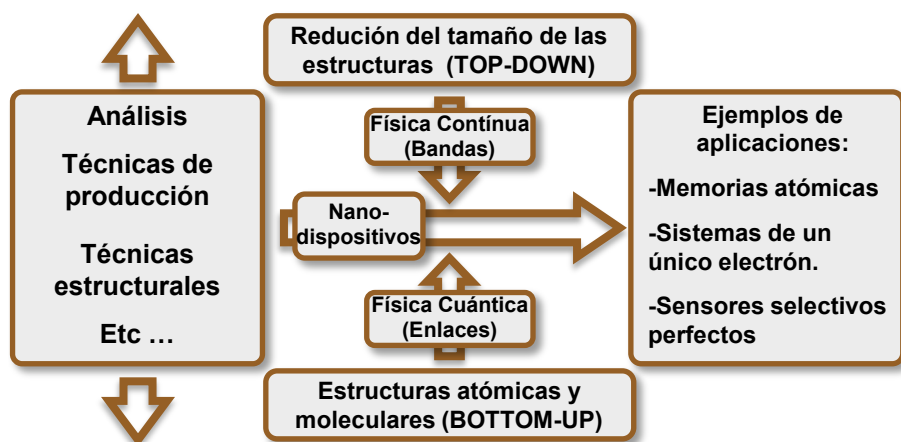


Figura 1.1: Dominio de trabajo de la nanotecnología.

La finalidad de la nanotecnología es la producción, investigación y utilización de estructuras, materiales moleculares, intercaras y superficies con dimensiones o tolerancias que van desde decenas de nanómetros hasta unos pocos átomos. El objetivo último es la producción de materiales cuyas propiedades se basan en principios físicos, químicos o biológicos que aparecen en los dominios mesoscópicos, moleculares o atómicos. Como se observa en la figura 1.1 existen dos estrategias para alcanzar el dominio nanotecnológico.

1- Aproximación *Top-down*: Que consiste en reducir el tamaño de los objetos desde el rango de las micras hasta los nanómetros para desarrollar sistemas cuyas propiedades dependan de las dimensiones de los mismos (longitudes de coherencia, longitudes de onda, etc).

2- Aproximación *Bottom-up*: Que busca diseñar de forma controlada sistemas nanométricos a partir de moléculas o macromoléculas.

Estas estrategias dependen de la existencia de métodos de síntesis y deposición (Langmuir-Blodget, self-assembled monolayers, ...), de técnicas de caracterización con resolución nanométrica (microscopías de fuerzas y túnel, microscopía electrónica, espectroscopías, ...) y de nuevos métodos para modificar superficies a escalas atómica y nanométrica. Este último aspecto es el que se pretende abordar como proyecto en esta tesis.

1.2

El Microscopio de Fuerzas Atómicas

El Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) pertenece a la familia de la microscopía de campo cercano o SPM (Scanning Probe Microscopy). Dentro de la microscopía SPM se encuentran también el microscopio de efecto túnel o STM (Scanning Tunneling Microscopy) [9], el microscopio óptico de campo cercano o SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy) [7] y la microscopía de fuerzas atómicas o AFM (Atomic Force Microscopy) [5]. Los microscopios de campo cercano se basan en la interacción que existe entre una sonda con dimensiones nanométricas en su extremo y una superficie para reproducir topográficamente la muestra mediante un barrido de la misma [8].

La principal característica de las microscopías de campo cercano radica en que su resolución no está determinada por la longitud de onda de la interacción utilizada (límite de Abbe), como en los microscopios convencionales, sino por el tamaño de la sonda y su distancia a la muestra. Dado que las dimensiones con las que pueden fabricarse las sondas son muy pequeñas este tipo de microscopías ha alcanzado una resolución sin precedentes [31, 32].

1.2.1

Evolución histórica del AFM

El nacimiento de las técnicas de SPM se sitúa en 1982, con la invención del microscopio de efecto túnel (STM) por Binnig, Rohrer, Gerber y Weibel en IBM, Zurich [9]. Cuatro años más tarde, en 1986, Binnig y Rohrer serían galardonados con el premio Nobel por su desarrollo.

En el STM, una afilada punta de metal se aproxima a una muestra conductora a la vez que se aplica un voltaje entre ambas. La distancia entre la punta y la muestra es tan pequeña que los electrones del último átomo de la punta se transmiten por efecto túnel a los átomos más cercanos de la muestra, generando así una corriente. Esta corriente au-

menta exponencialmente con la disminución de la distancia y es recogida y comparada con la señal de referencia. Finalmente, la señal es procesada y aplicada al piezo para controlar la separación entre punta y muestra con el fin de mantener el valor de la corriente constante mientras la punta barre todo el área de la superficie. Con los valores de la corriente adquiridos en cada punto el STM elabora una imagen topográfica de la superficie [11].

El microscopio de efecto túnel encuentra su principal limitación en su incapacidad para visualizar muestras no conductoras, lo que restringe severamente sus aplicaciones. Con el objeto de intentar solventar esta limitación, Binning y sus colaboradores idearon un sistema para tomar imágenes de la superficie midiendo la fuerza de interacción en vez de la corriente entre punta y muestra [5]. De esta manera, podrían obtenerse imágenes topográficas de superficies aislantes. Al poco tiempo de su invención, Binning y sus colaboradores consiguieron la primera imagen con resolución atómica [10].

Actualmente existen una gran variedad de microscopías y modos de operación fundamentados en el AFM [104, 105], posibilitando la medida de nuevas propiedades (magnéticas [12, 13, 14, 15], electrostáticas [16, 17], biológicas [18, 19, 20]) y multitud de materiales (polímeros [21, 22], cerámicas [23], material biológico [24, 25]). De manera similar, mientras que el primer AFM operaba bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV, Ultra High Vacuum) [6] hoy en día la técnica ha ganado versatilidad permitiendo medir tanto en condiciones ambiente [107, 106, 26, 27] como en el seno de medios líquidos [28, 29, 108].

1.2.2

Fundamento y componentes principales de un AFM

El microscopio de fuerzas proporciona una imagen ampliada de la topografía de la superficie mediante el escaneo de la misma con una punta muy afilada. El mecanismo por el cual el AFM adquiere imágenes de la topografía consiste en mantener constante la interacción entre la punta

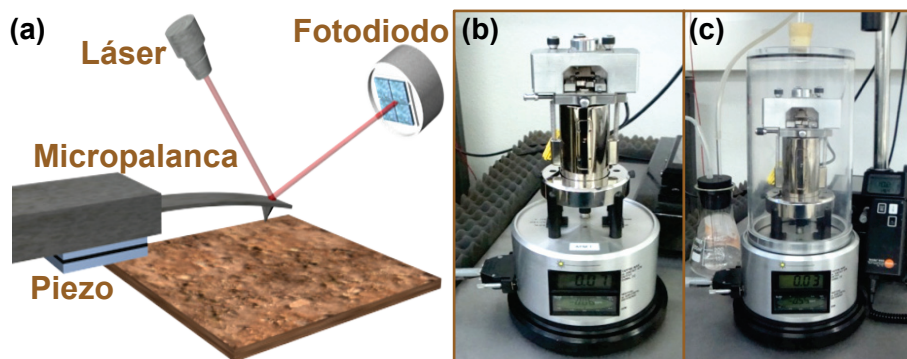


Figura 1.2: Fundamento de la Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM).

- (a) Esquema de los principales componentes del AFM.
- (b) AFM operando bajo condiciones ambientales.
- (c) AFM operando en el interior de una campana de control de atmósfera.

y la superficie a medida que la muestra se mueve en la dirección X e Y. Este movimiento de la muestra se realiza mediante un tubo piezoeléctrico, que permite tanto el movimiento horizontal en XY como el movimiento vertical en la dirección Z. La interacción se mantiene constante gracias a un sistema de retroalimentación que ajusta de manera precisa el valor Z del piezo, aplicando el voltaje apropiado. La representación de estos voltajes aplicados constituye la imagen topográfica de la muestra [33].

A continuación se describirán brevemente las características y funciones de los principales componentes del microscopio de fuerza, mostrados en la figura 1.2:

1.2.2.1. El elemento sensor: La micropalanca

La parte más importante del microscopio de fuerzas es la sonda o punta afilada que explora la superficie, ya que ésta es el sensor de interacción. Cuanto más afilada sea la punta mayor será la resolución de las imágenes que se obtengan [30]. Estas puntas están fabricadas mediante procesos de microfabricación en el extremo de un elemento flexible, la micropalanca [34, 35]. Este elemento flexible traduce las interacciones entre

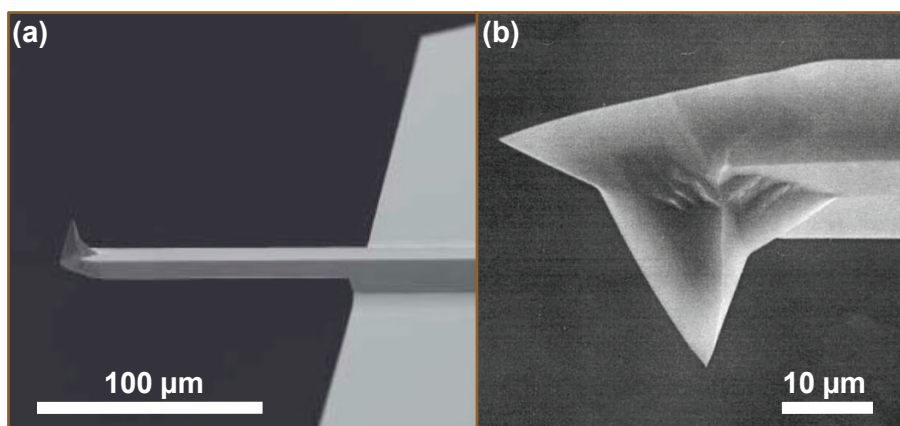


Figura 1.3: Micropalanca empleadas para la toma de imágenes con AFM.

- (a) Imagen por Microscopía Electrónica de una micropalanca de silicio con dopaje n^+ .
(b) Zoom de la punta de la micropalanca, elemento sensor del AFM.

punta y muestra en desplazamientos. La figura 1.3 muestra el aspecto de una micropalanca de silicio.

Las características primordiales de las micropalanca son su constante elástica (k) y su frecuencia de resonancia (f_0). Estas características dependen de la forma, dimensiones y material con que esté construida la micropalanca [36]. Las micropalanca con constantes de fuerza menores permiten la detección de fuerzas más débiles. No obstante, para el buen funcionamiento de la micropalanca, es necesario que la constante de fuerza sea lo suficientemente alta como para que su frecuencia de resonancia sea superior a las vibraciones típicas de los edificios (en torno a los 100 Hz), por lo que es necesario llegar a un compromiso entre ambos requerimientos. Un buen compromiso entre los valores de la constante de fuerzas y la frecuencia de resonancia de la micropalanca permite reducir el ruido en la señal de oscilación de la micropalanca hasta valores inferiores a los 0,01 nm.

1.2.2.2. El detector del movimiento de la micropalanca: el fotodiodo

La detección del movimiento de la micropalanca se realiza habitualmente haciendo incidir un haz láser sobre el extremo de la misma. El haz reflejado se hace incidir sobre un fotodiodo segmentado en cuatro sectores (ver figura 1.2). La señal resultante de la diferencia de intensidad entre los cuadrantes superiores e inferiores mide la deflexión de la micropalanca, siendo esta señal proporcional a la fuerza normal que experimenta la punta sensora. De manera similar, la diferencia de intensidad entre los cuadrantes laterales mide la torsión de la micropalanca y es proporcional a la fuerza lateral o fricción.

1.2.2.3. Sistema para mover la punta respecto a la muestra: el piezoeléctrico

El efecto piezoeléctrico, es el fenómeno físico por el cual aparece una diferencia de potencial eléctrico entre las caras de un cristal cuando éste es sometido a una presión mecánica. Dicho efecto funciona también a la inversa: cuando se aplica un campo eléctrico a ciertas caras de una formación cristalina, ésta experimenta distorsiones mecánicas. Pierre Curie y su hermano Jacques descubrieron este fenómeno en el cuarzo y la sal de Rochelle en 1880 y lo denominaron “efecto piezoeléctrico” (del griego *piezein*, “presionar”).

Este tipo de materiales, los cristales piezoeléctricos, son los que se emplean en la actualidad para mover la punta o la muestra del AFM. El material más utilizado es el titanato de plomo y zirconio o PZT. En la figura 1.4 se muestra una fotografía de los sistemas de desplazamiento empleados en el laboratorio. Dentro del cilindro metálico de la figura 1.4 a se encuentra un tubo piezoeléctrico segmentado en diferentes secciones que van a poder ser operadas de forma independiente. Esto posibilitará el desplazamiento en los tres ejes espaciales en función del voltaje aplicado a cada sección del tubo, ya que cada segmento piezoeléctrico permite el movimiento en un sentido u otro de los ejes X, Y y Z.

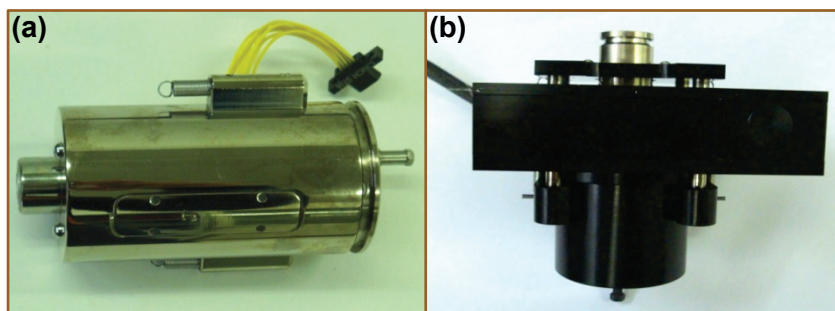


Figura 1.4: Tipos de sistemas piezoeléctricos.

- (a) Sistema piezoeléctrico convencional.
- (b) Sistema piezoeléctrico de lazo cerrado o "*closed loop*".

El principal problema que presentan los sistemas piezo eléctricos se debe a la no linealidad y la deriva de los mismos. Para superar las limitaciones debidas a la deriva actualmente existen los piezos *closed loop* o de ciclo cerrado (ver figura 1.4 b). Estos piezos eliminan la deriva del sistema mediante sensores capacitivos que calculan la posición real del piezo en cada uno de los pasos con que se realiza el movimiento [37, 38].

1.2.2.4. Otros elementos:

- Sistema antivibraciones: Las vibraciones mecánicas externas contribuyen al detrimento de la calidad de las imágenes obtenidas con el AFM. Por esto, para optimizar la calidad de las imágenes, se trabaja con el microscopio sobre una mesa antivibraciones.
- Sistema generador de pulsos de voltaje entre punta y muestra: Mediante un circuito externo el AFM es capaz de aplicar pulsos de voltaje de intensidad y duración variables entre la superficie de la muestra y la punta sensora. Estos pulsos son generados por la electrónica de control del microscopio cuando el usuario así lo requiere tanto de manera individual como secuencial mediante el empleo de comandos programables (consultar el apéndice B). La aplicación de pulsos de voltaje entre punta y muestra hacen posible la fabricación de nanoestructuras [39], la caracterización de nanodispos-

itivos [42, 41] o la investigación de reacciones electroquímicas a nanoescala [40] entre otras aplicaciones.

- Campana de aislamiento acústico y electromagnético: La toma de medidas de corriente eléctrica a nanoescala mediante AFM implican el aislamiento del microscopio de cualquier perturbación externa. La campana de aislamiento acústico y electromagnético está conectada permanentemente a tierra y cubre por completo el AFM permitiendo la toma de medidas con una excelente relación *señal/ruido*.
- Campana de control ambiental: El AFM es un microscopio compacto y robusto capaz de trabajar tanto en condiciones de vacío [6] como bajo diferentes atmósferas [40]. La campana de control ambiental que se muestra en la figura 1.2 c logra la formación de una atmósfera estable y controlada en el tiempo gracias a su conexión a una línea externa de gases y su monitorización mediante un termohigrómetro.

1.2.3

Modos de trabajo del AFM

La tabla 1.1 muestra las fuerzas de interacción más relevantes para el AFM resaltando las características principales de cada una de ellas. Las interacciones que tienen lugar cuando la punta del AFM se encuentra muy cerca de la muestra, en contacto atómico o molecular, se considerarán como *interacciones de corto alcance*. El resto de interacciones se considerarán como *interacciones de largo alcance*.

La interacción entre la punta y la superficie de la muestra a analizar sigue el potencial de Lennard-Jones (ver figura 1.5). Como se observa en la tabla 1.1, a distancias muy pequeñas este potencial es fuertemente repulsivo debido al principio de exclusión de Pauli, mientras que a grandes distancias el potencial se torna ligeramente atractivo debido a las fuerzas de Van der Waals.

Tipo de fuerza	Origen	Carácter	Alcance	Presencia
Elásticas	Fuerzas de repulsión de Pauli	Repulsivo	Corto	Siempre
Adhesión	Enlace químico, modos de excitación, interac. v. d. Waals	Atractivo	Corto	Siempre
Fricción	Enlace químico, modos de excitación, interac. v. d. Waals	Atractivo	Corto	Siempre
Van der Waals	Interacción entre moléculas no polares y sin carga	Atractivo	Largo	Siempre
Adhesión capilar	Formación de meniscos líquidos	Atractivo	Largo	Si existe humedad en el ambiente
Fuerzas eléctricas	Interacción entre cargas y dipolos	Atractivo o repulsivo	Largo	Si existen cargas o dipolos
Fuerzas magnéticas	Interacción entre dipolos magnéticos	Atractivo o repulsivo	Largo	Si existen dipolos magnéticos

Tabla 1.1: Fuerzas de interacción relevantes en un AFM.

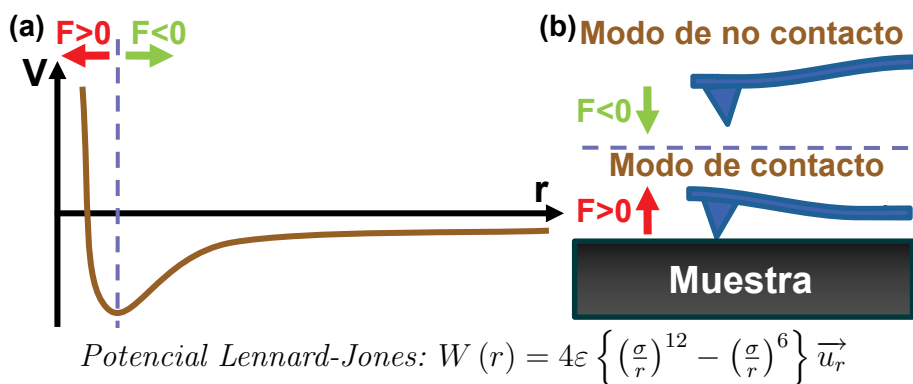


Figura 1.5: Fuerza experimentada por la punta del AFM al acercarse a la superficie de la muestra.

(a) Potencial de Lennard-Jones.

(b) Región de fuerzas negativas, régimen atractivo o de no contacto. Región de fuerzas positivas, régimen repulsivo o de contacto.

Dado que la fuerza está definida como $F = -\partial V / \partial r$ es posible definir una región atractiva o de no contacto ($F < 0$) y otra repulsiva o de contacto ($F > 0$). Los distintos modos de trabajo del microscopio de fuerzas describen el funcionamiento del AFM tanto en la región de fuerzas atractiva como en la región repulsiva [62].

La fuerza experimentada por la punta cuando se aproxima a la superficie de la muestra se representa en la figura 1.5. Cuando la micropalanca se encuentra muy cerca de la muestra, en la zona de fuerzas repulsivas de corto alcance, se deflexiona alejándose de la superficie como consecuencia de la interacción entre las funciones de onda de los átomos de la punta y la muestra. Cuando la micropalanca se encuentra más separada de la muestra, pero dentro de la región de fuerzas atractivas de largo alcance, se deflexiona hacia la muestra debido al efecto de las fuerzas electrostáticas y de van der Waals.

Debido a la diferente naturaleza de la interacción en estas dos regiones, el AFM puede operar en *modo de contacto* (o régimen repulsivo) o en modo de no contacto o *modos dinámicos* (o régimen atractivo) [61].

1.2.3.1. Modo de contacto

En este caso los átomos al final de la punta están situados a distancias muy cortas, del orden de $0,1 - 0,3 \text{ nm}$, respecto a la superficie de la muestra (ver figura 1.5 b). Esto ocasiona que las funciones de onda de los átomos de punta y muestra se solapen y aparezcan fuerzas repulsivas que actúen sobre la punta. En este modo de trabajo el sistema de retroalimentación actúa sobre la deflexión de la micropalanca. Dicho parámetro se selecciona al comienzo del escaneo y se mantiene constante a lo largo de todo el análisis de la superficie. El fotodiodo detectará cualquier cambio en la deflexión de la micropalanca provocado por las fuerzas de interacción. El sistema de retroalimentación enviará señales al tubo piezoeléctrico para que se contraiga o expanda hasta lograr la recuperación del valor de la deflexión inicial. Esta deflexión (z) es proporcional a la fuerza ejercida por la punta sobre la superficie (F_{ts}) ya que, considerando la micropalanca como un muelle de constante elástica k :

$$F_{ts} = -k \cdot z. \quad (1.1)$$

Para poder tomar imágenes en el modo de contacto es indispensable que la fuerza ejercida por la micropalanca sobre la muestra sea menor que la fuerza de enlace de los átomos en la punta y en la muestra [47]. Las constantes de fuerza interatómicas típicas suelen estar en el rango de 10 a 100 N/m aunque en muestras biológicas pueden llegar a ser de unos $0,1 \text{ N/m}$ por lo que las micropalancas suelen tener una constante de fuerzas en el rango $0,01 - 5 \text{ N/m}$. En el modo de contacto se ha conseguido obtener resolución atómica tanto a bajas temperaturas (lo que minimizaba el ruido térmico) [6] como en medios líquidos (lo que compensa las fuerzas atractivas de largo alcance). No obstante, este modo no es el más idóneo para la caracterización de muestras blandas debido a la existencia de fuerzas normales y laterales [48]. El desarrollo de los modos dinámicos del AFM permitirá obtener imágenes con alta resolución de muestra biológi-

cas [59, 50], al posibilitar la caracterización topográfica de superficies en ausencia de contacto.

1.2.3.2. Modos dinámicos

La micropalanca, en caso de trabajar en alguno de sus modos dinámicos, oscila sobre la superficie de la muestra con una cierta amplitud y frecuencia. Los dos modos dinámicos del AFM se distinguirán según sobre cual de estos parámetros actúe el sistema de retroalimentación:

1. *Modulación en Amplitud*: AM-AFM.
2. *Modulación en Frecuencia*: FM-AFM.

A continuación se describirán cada uno de ellos.

Modulación en amplitud.

En 1987 el modo de Modulación en Amplitud fue introducido por Martin y colaboradores al demostrar que es posible operar el microscopio de fuerzas haciendo oscilar la micropalanca por encima de una superficie cerca de su frecuencia natural de resonancia f_0 a una amplitud constante A elegida por el usuario. Cuando la punta del AFM varía su distancia media a la superficie, las fuerzas de interacción entre punta y muestra provocan una variación en la amplitud de oscilación. Entonces, el sistema de retroalimentación actúa estirando o contrayendo el piezo, hasta que la amplitud recupera su valor inicial. Registrando los movimientos del sistema piezoeléctrico podrá reproducirse el mapa topográfico de la superficie de la muestra. Según las condiciones de trabajo elegidas es posible operar en ausencia de contacto con la superficie o bien estableciendo contacto al final de cada oscilación. Este último modo de operación se conoce como *Tapping Mode AFM* [54].

Si consideramos que la micropalanca es un oscilador armónico forzado de masa puntual [53], su ecuación de movimiento viene dada por:

$$m\ddot{z} = -kz - \frac{m\omega_0}{Q} + F_0 \cos(\omega t) + F_{ts}. \quad (1.2)$$

El primer miembro de la ecuación representa la fuerza total que actúa sobre el sistema micropalanca-punta. El segundo miembro de la ecuación contiene las fuerzas que actúan sobre dicho sistema. Dentro de el segundo miembro, el primer término describe la respuesta elástica del sistema, el segundo término representa la fuerza de amortiguación, el tercero la fuerza excitadora de la micropalanca y el término F_{ts} las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra. La fuerza de interacción total tendrá dos componentes, una atractiva y otra repulsiva. La componente atractiva vendrá dada por la fuerza de van der Waals entre una esfera y un plano. Las fuerzas repulsivas vienen dadas por modelos de mecánica de contacto tipo DMT o JKR, que tienen en cuenta la carga aplicada sobre la superficie y la naturaleza del material.

El hecho de que las fuerzas de interacción entre punta y muestra tengan un carácter no lineal va a provocar la coexistencia de dos soluciones posibles en la ecuación de movimiento (ecuación 1.2) que se corresponden con cada una de las ramas encontradas experimentalmente. La solución conocida como *estado de baja amplitud* se asocia a la ausencia de contacto entre punta y muestra y a la presencia mayoritaria de fuerzas atractivas. La solución correspondiente al *estado de alta amplitud*, predominan fuerzas de carácter repulsivo y existe contacto entre punta y muestra al final de cada oscilación [57]. El comportamiento de la micropalanca en unas determinadas condiciones puede inferirse de la representación en el espacio de las fases de cada uno de estos estados.

El hecho de que exista una zona de biestabilidad en la que coexistan ambos estados de oscilación tiene importantes implicaciones en la caracterización topográfica de una superficie [56]. Si se escanea una superficie con un valor de la amplitud de oscilación comprendido en la zona de biestabilidad se producirá una imagen ruidosa, ya que cualquier pequeña perturbación provocará un cambio de estado de oscilación en la micropalanca [51]. El hecho de que cada una de estas soluciones esté

asociada a la presencia predominante de un tipo de fuerzas (atractivas o repulsivas) permite elegir unas condiciones óptimas de trabajo en función del tipo de sustrato a caracterizar [52]. Por ejemplo, trabajando en el estado de baja amplitud es posible obtener imágenes de alta resolución de anticuerpos, mientras que la operación del AFM en el modo de alta amplitud provoca daños irreversibles en este tipo de muestra blandas [58, 50].

Modulación en frecuencia.

En 1991 Rugar y colaboradores introdujeron el modo de Modulación en Frecuencia (FM-AFM) [60]. En este modo se hace oscilar una micropalanca con una constante de fuerzas k y una frecuencia de resonancia f_0 a una amplitud constante A . Las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra provocan cambios en la frecuencia de resonancia del sistema por lo que el sistema de retroalimentación actuará para mantener constante la frecuencia de oscilación inicial. Los movimientos del piezoeléctrico para conseguir que la frecuencia permanezca constante van a permitir obtener mapas topográficos de la superficie. La ventaja más importante de la Modulación en Frecuencia radica en su tiempo de respuesta. Los cambios en amplitud y frecuencia de la micropalanca no suceden de forma instantánea. En el caso de la Modulación en Amplitud el retardo en la respuesta es proporcional a $2Q/\omega_0$, siendo Q el factor de calidad de la micropalanca. Sin embargo, la Modulación en Frecuencia tiene tiempos de respuesta inversamente proporcionales a f_0 , es decir, independientes de Q . En 1995 Giessibl y colaboradores obtuvieron una imagen con resolución atómica de la superficie de silicio 7×7 utilizando micropalancas piezoresistivas que poseían elevados factores de calidad [6]. Poco después se demostraría que para obtener imágenes con resolución atómica en el modo de Modulación en Frecuencia sería necesario utilizar factores de calidad altos, amplitudes de oscilación bajas (del orden del Å) y micropalancas con constantes elevadas (del orden del centenar de N/m) [55].

1.2.4

Tipos de imágenes (señales adquiridas)

Se pueden obtener diferentes imágenes como resultado de los diferentes tipos de interacciones que se establecen entre punta y muestra. Los tipos de imagen que se establecen, al contrario que los modos de imagen, pueden ser combinados durante el mismo escaneo.

1.2.4.1. Imagen de topografía

Es el tipo de imagen principal y más común del AFM. El software del instrumento genera una reproducción topográfica de la superficie escaneada a partir de los movimientos verticales de la micropalanca registrados por el sistema piezoeléctrico. Gracias a este tipo de imagen es posible medir alturas de los objetos escaneados.

1.2.4.2. Imagen de fase

Además de permitir la captura de imágenes con alta resolución, la Modulación en Amplitud es capaz de discernir la composición química de una superficie. Cuando la micropalanca se excita y se hace oscilar sobre la superficie, la oscilación resultante está desfasada una cantidad ϕ con respecto a la señal excitadora [44]. Teóricamente se demostró que este desfase está relacionado con la disipación de energía entre la punta y la muestra. La disipación de energía va a depender del material por lo que al analizar una superficie formada por materiales de diferente composición química se va a obtener contraste de fase [46, 45, 43]. Estos mapas de fase no constituyen una caracterización espectroscópica de la muestra ya que no permiten identificar qué material es.

La figura 1.6 muestra cómo la fase de la micropalanca se mueve hacia delante (al sobrevolar los materiales tipo A) y hacia atrás (al sobrevolar el material tipo B). Estos cambio de fase permiten la identificación de distintos materiales sobre una superficie incluso en caso de que no exista contraste topográfico [49].

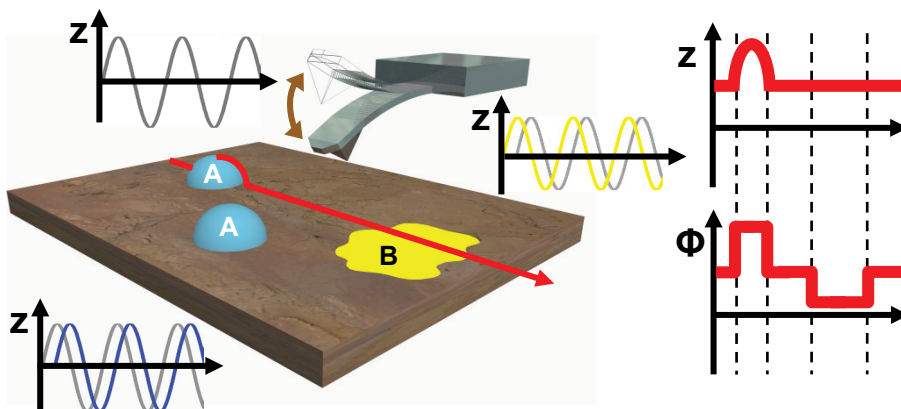


Figura 1.6: Fundamento de la obtención de información composicional mediante imágenes de fase por AFM.

1.2.5

Resolución del Microscopio de Fuerzas Atómicas

La resolución del Microscopio de Fuerzas Atómicas operando en el modo de no-contacto y en condiciones ambientales (condiciones generalmente empleadas en esta tesis) es subnanométrica en la dirección vertical Z y del orden del radio de la punta en las direcciones laterales X e Y . En cuanto al barrido en XY el AFM permite (según el sistema piezoeléctrico empleado) la captura de imágenes en el rango de $100 \text{ nm}^2 - 10000 \mu\text{m}^2$. Los factores principales que rigen la resolución del AFM son los siguientes:

- El factor de calidad de la micropalanca (Q): El factor de calidad se define como el cociente entre la amplitud de oscilación de la micropalanca a la frecuencia de resonancia y la amplitud de oscilación a bajas frecuencias. El factor Q es un indicador del amortiguamiento de la micropalanca con el medio que la rodea: Cuanto mayor es el factor Q menor es el amortiguamiento y mayor es la resolución de las imágenes que pueden adquirirse. Por esto, la resolución del AFM en ultra alto vacío (UHV) es mayor que la resolución del AFM operado al aire y esta a su vez mayor que la resolución del AFM operando en el seno de medios líquidos.

- La técnica de medida que se emplee: Distintos métodos de operación conllevan diferentes sensibilidades.
- La muestra: Las muestras con una rugosidad elevada obligan a la punta sensora a moverse drásticamente en la dirección vertical (Z) lo que provocará una disminución de la resolución lateral (en X e Y) del microscopio.
- El radio de la punta: La punta situada al extremo de la micropalanca es el elemento sensor del microscopio, cuanto más afilada sea mayor será la resolución obtenida con el AFM [30]. Las puntas de mayor radio reproducen de una manera falaz la superficie que escanean siendo necesaria la deconvolución de las imágenes que producen (consultar apéndice B).

1.3

El AFM como herramienta de nanofabricación

Poco después de la invención de las microscopías SPM se descubrió su potencial para modificar superficies haciendo uso de la punta afilada con que se toman las imágenes. Desde entonces se han desarrollado gran variedad de técnicas de litografía SPL (Scanning Probe Lithographies) fundamentadas en los microscopio de proximidad y su capacidad para modificar física o químicamente las superficies que escanean. Las primeras aplicaciones de los microscopios de proximidad como herramientas de litografía aparecen en 1987 en los laboratorios IBM en Almaden (EEUU), donde un grupo de investigadores descubrió la posibilidad de modificar la posición de un único átomo utilizando el STM [64]. No obstante, estos conceptos tan sólo podían aplicarse en condiciones de alto vacío y a temperaturas del orden de los pocos grados Kelvin. El AFM, debido a su capacidad para trabajar en distintos medios y en un amplio rango de temperaturas, ha sido una herramienta fundamental para las litografías SPL. Entre las numerosas técnicas para la fabricación de motivos sobre una superficie mediante el microscopio de fuerzas se incluyen modifica-

ciones químicas, físicas y eléctricas tales como el rayado mecánico de la superficie [63, 41], la anodización electroquímica de superficies de silicio [67, 70, 71], la descomposición de monocapas autoensambladas [68, 69] o reacciones eléctricas inducidas por campos eléctricos [65, 66].

A continuación se expondrán brevemente las principales técnicas de litografía SPL fundamentadas en el microscopio de fuerzas.

1.3.1

Nanoshaving y nanografting

La aplicación de una fuerza mecánica mediante la punta es la manera más simple e intuitiva de modificar superficies con un microscopio de fuerzas [90]. No obstante, esta técnica de litografía presenta un severo inconveniente: la falta de reproducibilidad a consecuencia del progresivo degradado de la punta con la litografía [91].

Recientemente, se ha buscado la manera de minimizar el degradado de la punta del AFM durante la fabricación del motivo mediante la selección de superficies de moléculas autoensambladas como superficies a litografiar [83]. Siguiendo esta variante existen dos técnicas de litografía mediante AFM que deben ser mencionadas:

- La técnica de *nanoshaving* (nanoafeitado). Esta técnica consiste en arrastrar de forma controlada la punta del AFM sobre una región de una monocapa molecular autoensamblada de manera que la punta arrastre consigo las moléculas ensambladas en dicha región [87, 88, 89].
- La técnica de *nanografting*, donde la punta del AFM se emplea igualmente para eliminar parte de una monocapa de tioles autoensamblados pero esta vez en el seno de una disolución con tioles de otro tipo. De esta manera, al retirar con la punta del AFM los tioles de la monocapa ensamblada a la superficie, los tioles en disolución ocupan el espacio dejado por los primeros [85, 86, 84].

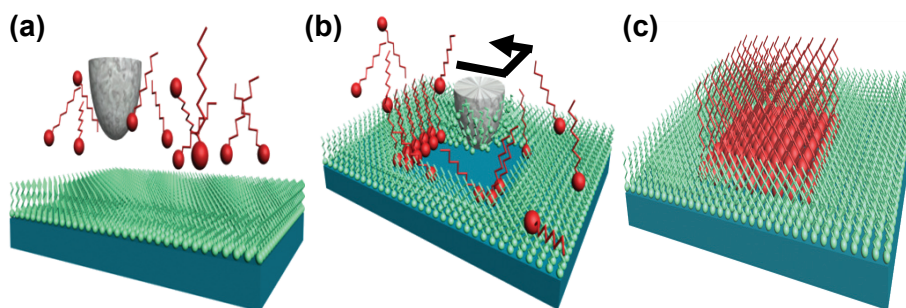


Figura 1.7: Diseño de nanoestructuras moleculares mediante *nanografting*.

(a) Se trabaja con el AFM en el interior de una celda líquida llena de moléculas en disolución.

(b) La punta del AFM barre una región de una superficie de moléculas autoensambladas eliminando localmente las moléculas.

(c) Las moléculas en disolución ocupan el espacio libre de la región escaneada en (b).

Ambas técnicas usan fuerzas del orden de 1 nN para la toma de imágenes y fuerzas en el rango de 10 – 50 nN para efectuar las modificaciones en la superficie. En la figura 1.7 puede verse un esquema del protocolo seguido para la generación de motivos moleculares mediante nanografting.

1.3.2 Nanolitografía Dip-Pen

La nanolitografía *Dip-Pen* (DPN, Dip Pen Nanolithography), ha permitido la fabricación de monocapas de moléculas autoensambladas con una precisión por debajo de los 100 nm sobre sustratos de oro [72, 74]. Esta técnica utiliza la formación, por condensación, de un menisco de agua entre la punta del AFM y la muestra para transportar moléculas orgánicas desde la punta hasta la superficie de la muestra de manera similar a como una pluma estilográfica escribe sobre el papel [73, 75], como puede verse en la figura 1.8. La simplicidad de la técnica y el hecho de que no requiera de una celda de líquidos para su funcionamiento ha propiciado su gran desarrollo.

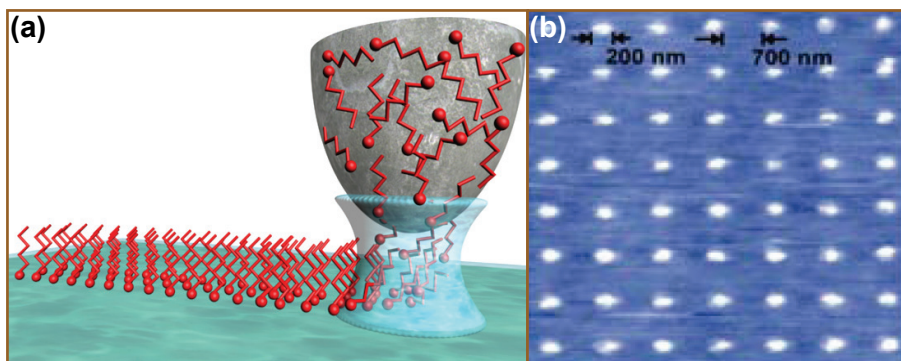


Figura 1.8: Creación de dominios moleculares mediante *Dip-Pen*.

(a) Fundamento de la litografía *Dip-Pen*.

(b) Matriz de dominios moleculares de 200 nm de diámetro fabricados con esta técnica.

El proceso de difusión de las moléculas que son depositadas en la superficie se rige por la ecuación:

$$\text{área} = kt + b \quad (1.3)$$

donde vemos que el área ocupada por las moléculas depositadas en la superficie (la resolución de la técnica, por tanto) depende de las propiedades de las moléculas usadas como tinta a la temperatura y humedad del experimento (k), del tiempo en que la punta y la superficie están en contacto (t) y de la cantidad de moléculas que quedan en la punta (b).

Considerando que la punta que genera los motivos es la misma que toma imágenes de los mismos tras su fabricación es de esperar una contaminación de la imagen a consecuencia de la progresiva pérdida de las moléculas embebidas en la punta. Otro de los inconvenientes de esta técnica radica en la necesidad de superficies de oro con muy baja rugosidad para permitir una precisión nanométrica en el proceso de nanofabricación de los motivos.

1.3.3

La Nanolitografía por Oxidación Local

En 1990, Dagata y sus colaboradores demostraron cómo la aplicación de un pulso de voltaje entre una punta de STM y una superficie de silicio podía formar motivos sobre dicha superficie [76]. Los motivos diseñados coincidían con las regiones escaneadas por la punta y un análisis espectroscópico de los mismos detectaba la presencia de oxígeno en dichas estructuras. Poco después el AFM fue aplicado para oxidar localmente silicio [78] y, desde entonces, ha sido el microscopio preferido para efectuar este tipo de litografía [77, 79].

Mediante una punta de AFM metalizada en un ambiente con vapor de agua es posible oxidar localmente una superficie de silicio pasivado con hidrógeno mediante el confinamiento espacial de una reacción electroquímica. Esta técnica se conoce como Nanolitografía por Oxidación Local (LON). En esta técnica la oxidación de la superficie bajo la punta del AFM está inducida por el campo eléctrico existente entre la punta y la muestra al aplicar un voltaje externo (ver figura 1.9). El tamaño de las marcas de óxido producidos puede controlarse mediante el confinamiento lateral del campo eléctrico dentro de un cuello de agua que se forma entre la punta y la muestra [99]. Se ha demostrado que sin la formación de este cuello de agua la oxidación no se produce [80]. Dado el carácter local del AFM es posible diseñar motivos con dimensiones inferiores a 10 nm [67]. Las marcas de óxido producidas mediante AFM son suficientemente robustas como para ser utilizadas en otros procesos tecnológicos como ataques químicos selectivos [82]. Este procedimiento ha permitido la fabricación de prototipos de dimensiones nanométricas como anillos cuánticos [100], transistores de un solo electrón [101], patrones para el crecimiento estructurado [102] o microlentes ópticas [103].

El menisco de agua que une una punta y muestra durante la oxidación local puede ser considerado como una nanocelda electroquímica donde un proceso de oxidación-reducción tiene lugar. Las reacciones propuestas para un sustrato metálico M serían:

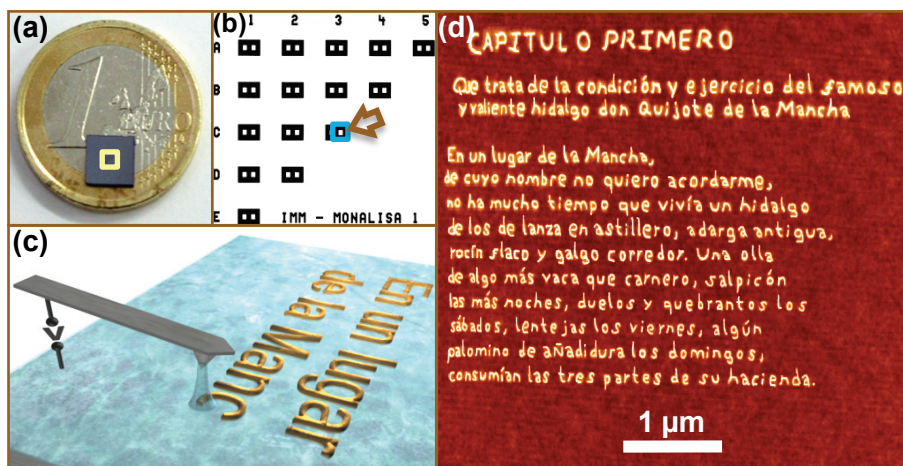
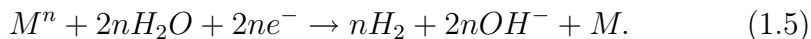
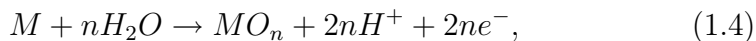


Figura 1.9: Fuerza experimentada por la punta del AFM al acercarse a la superficie de la muestra.

- (a) Muestra empleada en los experimentos de oxidación local sobre una moneda de euro.
- (b) Imagen por microscopía óptica de la región marcada en (a). Estas ventanas numeradas permitirán la localización de los motivos fabricados.
- (c) Esquema del proceso de oxidación local realizado en el localizador marcado en (b).
- (d) Primer párrafo de El Quijote escrito mediante litografía de oxidación local. La nanotecnología permitiría escribir el volumen completo de sobre una superficie equivalente a la de la punta de un pelo humano.



El óxido MO_n se genera en la muestra (ánodo) mientras que en la punta (cátodo) se libera H_2 de acuerdo a la reacción:



Para describir la cinética del proceso de oxidación local sobre superficies metálicas o semiconductoras Cabrera y Mott propusieron un modelo de difusión donde los oxianiones debían superar varias barreras de difusión para pasar de un lugar intersticial al siguiente. Este modelo de difusión aporta la siguiente relación entre la altura del óxido y el tiempo de oxidación [93]:

$$\frac{h_1}{h} = \ln \left(\frac{h_1 u t}{h_L^2} \right). \quad (1.7)$$

Donde $h_1 (V) \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{cm}$, $u = u_0 \exp(-W/kT) \sim 10^4 \text{cm/s}$, h_L es un espesor crítico y W es la barrera de difusión que los iones tienen que superar.

Aunque el modelo de Cabrera y Mott aporta expresiones que relacionan el espesor del óxido con el tiempo de oxidación en función de los parámetros de la superficie oxidada no explica porqué en los experimentos ambas magnitudes mantienen una dependencia logarítmica. Avouris y colaboradores concibió un modelo que seguía la dependencia logarítmica de los experimentos [81]. Para ello, la oxidación de superficies metálicas, se explica asumiendo que el ritmo de crecimiento de los óxidos en la reacción depende de la interacción entre los iones hidróxido con las cargas almacenadas en el óxido. Según esto, las cargas negativas que a lo largo del proceso de oxidación quedan atrapadas en el interior del óxido

generarán un espacio cargado que interaccionará repulsivamente con los oxianiones disminuyendo el ritmo de crecimiento del motivo de óxido. Esta es la expresión que describe el modelo:

$$h(t) = k''(V) \log(k_u t + 1). \quad (1.8)$$

Este modelo fue a su vez mejorado por Dagata y colaboradores quienes propusieron modificar el factor t por $t^{0.4}$ para obtener un buen ajuste con los resultados experimentales obtenidos para tiempos de oxidación $t \geq 500\text{ms}$. Por encima de dicho tiempo el ritmo de crecimiento decae rápidamente y la reacción se satura [92].

Para mejorar el modelo de Dagata, Dubois y Budendorff elaboraron otro modelo cinético que tienen en cuenta la región de carga espacial que se genera en el interior de los óxidos en las primeras etapas de la oxidación y su influencia en el transporte de oxianiones en la interfase óxido-metal [94]. Dicha región de carga crea un campo eléctrico que se opone al aplicado disminuyendo el campo eléctrico efectivo:

$$E_{eff} = E_0 - \frac{qN}{\varepsilon} \frac{h - h_0}{h} \quad (1.9)$$

Siendo E_{eff} el campo eléctrico efectivo, E_0 el campo aplicado, q la carga del electrón, N la densidad de carga espacial, ε la constante dieléctrica del óxido, h la altura del óxido y h_0 la distancia a la interfase óxido-metal donde se encuentra confinada la carga. Para calcular la dependencia entre la altura del óxido y el tiempo de oxidación Dubois y Budendorff parten de la ecuación propuesta por Cabrera y Mott [95]:

$$\frac{dh}{dt} = u_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qa\xi}{kT}\right) \quad (1.10)$$

Donde W es una barrera de difusión que los iones tienen que superar para llegar a la siguiente posición intersticial situada a una distancia $2a$ y ξ es el campo eléctrico. Si se tiene en cuenta la región de carga espacial

al calcular el campo eléctrico se puede integrar la ecuación 1.10 y se llega a la siguiente expresión para el cálculo de las alturas de los óxidos:

$$h = h_b \left(\frac{t}{t_0} \right)^{1/(\delta+1)} \quad (1.11)$$

Donde h_b es una constante que depende de la densidad de centros de recombinación dentro del óxido, t_0 es una constante temporal que depende del voltaje aplicado y δ es un parámetro adimensional que varía de un sustrato a otro.

De manera que, como ya se ha comentado, la acumulación de carga espacial va a producir un campo eléctrico en la dirección opuesta al aplicado produciendo una disminución en el campo eléctrico efectivo y la consecuente reducción de la velocidad de reacción. Además, las cargas atrapadas en el óxido actuarán como centros de recombinación al reaccionar con los iones OH^- que participan en la oxidación [80].

Si el óxido crece más en la dirección vertical existirá una menor difusión lateral, lo que justifica que los óxidos más altos obtenidos experimentalmente sean a su vez los menos anchos.

La nanolitografía por oxidación local ha sido aplicada a superficies autoensambladas con el objetivo de modificar localmente sus grupos funcionales [97]. Esta técnica se conoce con el nombre de *Nanolitografía Constructiva*. Las modificaciones químicas a nanoescala de superficies autoensambladas permiten el posterior ensamblaje de nanopartículas u otras superficies autoensambladas, de manera que es posible la construcción vertical de nanoestructuras moleculares [96, 98].

La amplia variedad de posibilidades que el microscopio de fuerzas ofrece para la fabricación de nanoestructuras justifica que sea el instrumento con mayor número de aplicaciones para este fin.

Referencias

- [1] Whitesides, G. *Small* **1**(2), 172–9 (2005).
- [2] Feynman, R. *Microelectromechanical Systems, Journal of* **1**(1), 60–66 (1992).
- [3] Roukes, M. *Special Editions* **17**(3), 4–11 (2007).
- [4] Taniguchi, N. *Nanotechnology: integrated processing systems for ultra-precision and ultra-fine products*. Oxford University Press, USA, (1996).
- [5] Binnig, G., Quate, C., and Gerber, C. *Wear Phys Rev Lett* **56**, 930 (1982).
- [6] Giessibl, F. *Science(Washington, D. C.)* **267**(5194), 68–71 (1995).
- [7] Pohl, D., Fischer, U., and Durig, U. *J. Microsc.* **152**(3), 853–861 (1988).
- [8] Bhushan, B. and Fuchs, H. *Applied Scanning Probe Methods II: Scanning Probe Microscopy Techniques*. Springer, (2006).
- [9] Binnig, G. and Rohrer, H. *Surface Science* **152**, 17–26 (1985).
- [10] Ohnesorge, F. and Binnig, G. *Science* **260**(5113), 1451–1456 (1993).
- [11] Magonov, S., Whangbo, M., and Weiss, W. *Surface Analysis with STM and AFM*. VCH New York, (1996).
- [12] Martin, Y. and Wickramasinghe, H. *Applied Physics Letters* **50**, 1455 (1987).
- [13] Porthun, S., Abelmann, L., and Lodder, C. *Journal of magnetism and magnetic materials* **182**(1-2), 238–273 (1998).

- [14] Rugar, D., Budakian, R., Mamin, H., and Chui, B. *Nature* **430**, 329–332 (2004).
- [15] Florin, E., Radmacher, M., Fleck, B., and Gaub, H. *Review of Scientific Instruments* **65**, 639 (1994).
- [16] Butt, H. *Biophysical Journal* **60**(4), 777–785 (1991).
- [17] Jacobs, H., Leuchtman, P., Homan, O., and Stemmer, A. *Journal of Applied Physics* **84**, 1168 (1998).
- [18] Lal, R. and John, S. *American Journal of Physiology- Cell Physiology* **266**(1), 1–21 (1994).
- [19] Heinz, W. and Hoh, J. *Trends in Biotechnology* **17**(4), 143–150 (1999).
- [20] Ando, T., Kodera, N., Takai, E., Maruyama, D., Saito, K., and Toda, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **98**(22), 12468 (2001).
- [21] Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K., and Elings, V. *Surface Science* **290**(1-2), 688–692 (1993).
- [22] Drake, B., Prater, C., Weisenhorn, A., Gould, S., Albrecht, T., Quate, C., Cannell, D., Hansma, H., and Hansma, P. *Science* **243**(4898), 1586–1589 (1989).
- [23] Leenaars, A., Keizer, K., and Burggraaf, A. *Journal of Materials Science* **19**(4), 1077–1088 (1984).
- [24] Müller, D., Schabert, F., Büldt, G., and Engel, A. *Biophysical journal* **68**(5), 1681–1686 (1995).
- [25] Singh, S., Khulbe, K., Matsuura, T., and Ramamurthy, P. *Journal of Membrane Science* **142**(1), 111–127 (1998).
- [26] Jones, R., Pollock, H., Cleaver, J., and Hodges, C. *Langmuir* **18**(21), 8045–8055 (2002).

- [27] Chen, Y. and Cai, J. *Micron* **37**(4), 339–346 (2006).
- [28] Putman, C., Van der Werf, K., De Grooth, B., Van Hulst, N., and Greve, J. *Applied physics letters* **64**(18), 2454–2456 (1994).
- [29] Tamayo, J., Humphris, A., and Miles, M. *Applied Physics Letters* **77**, 582 (2000).
- [30] Velegol, S., Pardi, S., Li, X., Velegol, D., and Logan, B. *Langmuir* **19**(3), 851–857 (2003).
- [31] Scheuring, S., Ringler, P., Borgnia, M., Stahlberg, H., Müller, D., Agre, P., and Engel, A. *The EMBO Journal* **18**, 4981–4987 (1999).
- [32] Milhiet, P., Gubellini, F., Berquand, A., Dosset, P., Rigaud, J., Le Grimellec, C., and Levy, D. *Biophysical Journal* **91**(9), 3268–3275 (2006).
- [33] Butt, H., Cappella, B., and Kappl, M. *Surface Science Reports* **59**(1-6), 1–152 (2005).
- [34] Viani, M., Schäffer, T., Chand, A., Rief, M., Gaub, H., and Hansma, P. *Journal of Applied Physics* **86**, 2258 (1999).
- [35] Davis, Z., Abadal, G., Kuhn, O., Hansen, O., Grey, F., and Boisen, A. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **18**, 612 (2000).
- [36] Li, X., Ono, T., Wang, Y., and Esashi, M. *Applied Physics Letters* **83**, 3081 (2003).
- [37] Salapaka, S., Sebastian, A., Cleveland, J., and Salapaka, M. *Review of scientific instruments* **73**, 3232 (2002).
- [38] Li, Y. and Bechhoefer, J. *Review of Scientific Instruments* **78**, 013702 (2007).
- [39] Garcia, R., Martinez, R., and Martinez, J. *Chemical Society Reviews* **35**(1), 29–38 (2006).

- [40] Martinez, R. and Garcia, R. *Nano Letters* **5**(6), 1161–1164 (2005).
- [41] Tello, M. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **83**, 2339 (2003).
- [42] Nakamura, M., Yanagisawa, H., Kuratani, S., Iizuka, M., and Kudo, K. *Thin Solid Films* **438**, 360–364 (2003).
- [43] Schmitz, I., Schreiner, M., Friedbacher, G., and Grasserbauer, M. *Applied Surface Science* **115**(2), 190–198 (1997).
- [44] Garcia, R., Tamayo, J., and Paulo, A. *Surface and Interface Analysis* **27** (1999).
- [45] Tamayo, J. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **71**(16), 2394–2396 (1997).
- [46] Tamayo, J. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **73**(20), 2926–2928 (1998).
- [47] Tamayo, J. and Garcia, R. *Materials Science and Engineering B* **42**(1-3), 122–126 (1996).
- [48] Tamayo, J. and Garcia, R. *Applied Surface Science* **123**, 339–342 (1998).
- [49] Tamayo, J. and Garcia, R. *Langmuir* **12**(18), 4430–4435 (1996).
- [50] San Paulo, A. and Garcia, R. *Biophysical Journal* **78**(3), 1599–1605 (2000).
- [51] Garcia, R. and San Paulo, A. *Physical Review B* **61**(20), 13381–13384 (2000).
- [52] San Paulo, A. and Garcia, R. *Surface Science* **471**(1-3), 71–79 (2001).
- [53] Rodriguez, T. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **80**(9), 1646–1648 (2002).
- [54] Paulo, A. and Garcia, R. *Physical Review B* **66**(4) (2002).

- [55] Rodriguez, T. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **82**(26), 4821–4823 (2003).
- [56] Tello, M., San Paulo, A., Rodriguez, T., Blanco, M., and Garcia, R. *Ultramicroscopy* **97**(1-4), 171–175 (2003).
- [57] Garcia, R., Gomez, C. J., Martinez, N. F., Patil, S., Dietz, C., and Magerle, R. *Physical Review Letters* **97**(1) (2006).
- [58] Garcia, R., Magerle, R., and Perez, R. *Nature Materials* **6**(6), 405–411 (2007).
- [59] Patil, S., Martinez, N. F., Lozano, J. R., and Garcia, R. *Journal of Molecular Recognition* **20**(6), 516–523 (2007).
- [60] Albrecht, T., Grtitter, P., Horne, D., and Rugar, D. *J. Appl. Phys* **69**, 668–673.
- [61] Garcia, R. and San Paulo, A. *Physical Review B* **60**(7), 4961–4967 (1999).
- [62] Garcia, R. and Perez, R. *Surface science reports* **47**(6-8), 197–301 (2002).
- [63] Sugimoto, Y., Abe, M., Hirayama, S., Oyabu, N., Custance, O., and Morita, S. *Nature materials* **4**(2), 156–159 (2005).
- [64] Sloan, P. and Palmer, R. *Nature* **434**, 367–371 (2005).
- [65] Ma, Y., Dong, W., Hempenius, M., Möhwald, H., and Vancso, G. (2006).
- [66] Wouters, D. and Schubert, U. *Angewandte Chemie International Edition* **43**(19) (2004).
- [67] Tello, M., Garcia, F., and Garcia, R. *Journal of Applied Physics* **92**, 4075 (2002).
- [68] Liu, S., Maoz, R., Schmid, G., and Sagiv, J. *Nano Letters* **2**(10), 1055–1060 (2002).

- [69] Maoz, R., Frydman, E., Cohen, S., and Sagiv, J. *Advanced Materials* **12**(10) (2000).
- [70] Avouris, P., Hertel, T., and Martel, R. *Applied Physics Letters* **71**, 285 (1997).
- [71] Hilton, A., Jacobson, K., Lynch, B., and Simpson, G. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **26**, 47 (2008).
- [72] Ginger, D., Zhang, H., and Mirkin, C. *Angewandte Chemie International Edition* **43**(1) (2004).
- [73] Sistiabudi, R. and Ivanisevic, A. *Advanced Materials* **20**(19) (2008).
- [74] Giam, L., Wang, Y., and Mirkin, C. (2009).
- [75] Wang, Y., Zhang, Y., Li, B., Lü, J., and Hu, J. *Applied Physics Letters* **90**, 133102 (2007).
- [76] Dagata, J. *Science* **270**(5242), 1625 (1995).
- [77] Gwo, S., Yeh, C., Chen, P., Chou, Y., Chen, T., Chao, T., Hu, S., and Huang, T. *Applied Physics Letters* **74**, 1090 (1999).
- [78] Calleja, M. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **76**, 3427 (2000).
- [79] Fuhrer, A., Dorn, A., Lüscher, S., Heinzl, T., Ensslin, K., Wegscheider, W., and Bichler, M. *Superlattices and Microstructures* **31**(1), 19–42 (2002).
- [80] Garcia, R., Calleja, M., and Perez-Murano, F. *Applied Physics Letters* **72**, 2295 (1998).
- [81] Avouris, P., Martel, R., Hertel, T., and Sandstrom, R. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **66**, 659–667 (1998).
- [82] Chien, F., Wu, C., Chou, Y., Chen, T., Gwo, S., and Hsieh, W. *Applied Physics Letters* **75**, 2429 (1999).

- [83] Xu, S., Miller, S., Laibinis, P., and Liu, G. *Langmuir* **15**(21), 7244–7251 (1999).
- [84] Case, M., McLendon, G., Hu, Y., Vanderlick, T., and Scoles, G. *Nano Letters* **3**(4), 425–430 (2003).
- [85] Schwartz, P. *Langmuir* **17**(19), 5971–5977 (2001).
- [86] Hu, Y., Das, A., Hecht, M., Scoles, G., et al. *Langmuir* **21**(20), 9103–9109 (2005).
- [87] Xu, S. and Liu, G. *Langmuir* **13**(2), 127–129 (1997).
- [88] Shi, J., Chen, J., and Cremer, P. *Journal of the American Chemical Society* **130**(9), 2718–2719 (2008).
- [89] Chwang, A., Granstrom, E., and Frisbie, C. *Advanced Materials* **12**(4) (2000).
- [90] Bouzehouane, K., Fusil, S., Bibes, M., Carrey, J., Blon, T., Seneor, P., Cros, V., and Vila, L. *Arxiv preprint cond-mat/0306068* (2003).
- [91] Chen, Y., Hsu, J., and Lin, H. *Nanotechnology* **16**(8), 1112–1115 (2005).
- [92] Dagata, J., Perez-Murano, F., Abadal, G., Morimoto, K., Inoue, T., Itoh, J., and Yokoyama, H. *Applied Physics Letters* **76**, 2710 (2000).
- [93] Snow, E., Jernigan, G., and Campbell, P. *Applied physics letters* **76**, 1782 (2000).
- [94] Stievenard, D., Fontaine, P., and Dubois, E. *Applied Physics Letters* **70**, 3272 (1997).
- [95] Dubois, E. and Bubendorff, J. *Journal of Applied Physics* **87**, 8148 (2000).
- [96] Maoz, R., Frydman, E., Cohen, S., and Sagiv, J. *Advanced Materials* **12**(6) (2000).

- [97] Wouters, D. and Schubert, U. *IBM J. Res. Dev* **44**, 323 (2000).
- [98] Liu, S., Maoz, R., and Sagiv, J. *Nano Letters* **4**(5), 845–852 (2004).
- [99] Calleja, M., Tello, M., and Garcia, R. *Journal of Applied Physics* **92**, 5539 (2002).
- [100] Keyser, U., Fuhner, C., Borck, S., Haug, R., Bichler, M., Abstreiter, G., and Wegscheider, W. *Physical review letters* **90**(19), 196601–196601 (2003).
- [101] Keyser, U., Schumacher, H., Zeitler, U., Haug, R., and Eberl, K. *Applied Physics Letters* **76**, 457 (2000).
- [102] Maoz, R., Cohen, S., and Sagiv, J. *Advanced Materials* **11**(1) (1999).
- [103] Chen, C., Tzeng, S., Chen, H., and Gwo, S. *Optics letters* **30**(6), 652–654 (2005).
- [104] Garcia, R. and Perez, R. *Surface science reports* **47**(6-8), 197–301 (2002).
- [105] Garcia, R., Magerle, R., and Perez, R. *Nature Materials* **6**(6), 405–411 (2007).
- [106] Lozano, J. and Garcia, R. *Physical Review Letters* **100**(7), 76102–76102 (2008).
- [107] Patil, S., Martinez, N., Lozano, J., and Garcia, R. *Journal of Molecular Recognition* **20**(6) (2007).
- [108] Herruzo, E. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **91**, 143113 (2007).

2

Nanolitografía basada en la formación y manipulación de meniscos líquidos de naturaleza orgánica a escala nanométrica.

"Para investigar la verdad es preciso dudar, en cuanto sea posible, de todas las cosas".

René Descartes (1596–1650).

LA miniaturización de los dispositivos electrónicos o mecánicos queda limitada por la mínima periodicidad entre motivos que es estable en condiciones ambiente.

En este capítulo se demostrará cómo la litografía mediante microscopio de fuerzas permite la fabricación de estructuras de 2 nm con periodicidades de 6 nm mediante la aplicación de un elevado campo eléctrico ($\sim 10 \text{ V/nm}$) que provocará la polimerización, cross-linking y deposición de las moléculas de octano en el interior de un menisco nanométrico. Las periodicidades de los motivos fabricados están muy cerca del límite teórico para la nanofabricación en condiciones ambiente ($\sim 3 \text{ nm}$). La composición química de los motivos fabricados se estudiará mediante la espectroscopía de fotoemisión de rayos X. Este método de fabricación se extrapolará a otros compuestos apolares como el 1-octeno y el CO_2 demostrando, además, cómo este método de litografía puede ser escalado hasta poder abarcar superficies de cm^2 mediante el método de nanofabricación en paralelo.

2.1

Introducción

La pasada década ha sido testigo de la emergencia de varios tipos de nanolitografía mediante microscopía de fuerzas [4, 1, 2, 3]. Entre ellas, la oxidación local de semiconductores, metales y superficies orgánicas por el microscopio de fuerzas atómicas (AFM) se ha establecido como un robusto, fiable y reproducible método de litografía para la fabricación a escala nanométrica de estructuras y dispositivos [5, 6, 7, 8].

En la oxidación local las nanoestructuras se generan gracias a la formación previa de un menisco de agua como consecuencia del pulso de voltaje aplicado entre punta y muestra. La formación del menisco líquido cumple un doble propósito: proveer de especies químicas a la reacción (oxianiones OH^-) y confinar la oxidación anódica en una región nanométrica de la superficie de la muestra [10, 11]. El proceso de oxidación local puede escalarse empleando sellos conductores con los motivos a reproducir, técnica conocida como oxidación en paralelo [12, 13]. En la oxidación en paralelo un sello blando (PDMS) es metalizado para poder aplicar pulsos de voltaje entre sello y muestra. Al aplicar el voltaje se forma un menisco de agua entre la muestra y cada motivo del sello. Esta técnica permite la generación de motivos en superficies del orden de cm^2 en tan sólo unos pocos segundos [4].

La técnica de la oxidación local puede extrapolarse a otros líquidos además del agua. Es posible fabricar nanoestructuras formando meniscos con otros líquidos polares como el alcohol etílico. En este caso las estructuras fabricadas sobre la superficie de silicio no son óxidos [14]. Dichas nanoestructuras están formadas por carburo de silicio y compuestos de carbono cuyos orbitales muestran un predominio de orbitales sp^3 . Esto demuestra cómo este método de nanolitografía permite fabricar motivos con diferente naturaleza química según el líquido que se emplee para formar el menisco.

La versatilidad de esta técnica es aplicable también a los distintos modos de operar con un AFM. Es posible generar nanoestructuras trabajando tanto en el régimen de contacto como en de no-contacto [15]. Recientemente se ha comprobado cómo operando el AFM en una celda líquida llena de n-octano producía la formación de nanoestructuras que podían ser usadas como máscaras frente a ataques ácidos [17]. En este caso la inmersión de la punta en el n-octano producía el menisco líquido. No obstante, similares experimentos realizados con hexadecano [16] producían estructuras que mostraban un comportamiento cinético y una naturaleza química muy similar a las estructuras obtenidas con la oxidación local. Estas estructuras eran eliminadas fácilmente mediante un ataque químico con ácido fluorhídrico (HF).

El objetivo de este capítulo será el desarrollo de una técnica de nanolitografía basada en el confinamiento espacial de reacciones químicas. Se emplearán fluidos no polares (octano y 1-octeno) con el propósito de fabricar nanoestructuras con una naturaleza diferente a la de los motivos fabricados con la oxidación local. Se estudiarán las cinéticas de las reacciones producidas así como la dependencia del tamaño de los motivos fabricados con la polaridad aplicada entre punta y muestra.

2.2 Procedimiento experimental

2.2.1 Protocolo para el confinamiento de reacciones químicas con el AFM

Se ha utilizado un AFM modelo *NanoScope III* (Veeco Instruments) para inducir la fabricación de nanoestructuras mediante el confinamiento de reacciones químicas en el interior de meniscos líquidos de *octano* y *1-octeno* (ambos: anhídrido 99+ %; Sigma-Aldrich). Como sustratos se utilizaron superficies de silicio (100) cubiertas por una capa de óxido

nativo de aproximadamente 0,6 nm de espesor. Las nanoestructuras se fabricaron mediante la aplicación de pulsos de voltaje entre la punta del AFM y la superficie de silicio en el interior de una cámara saturada por los vapores del fluido apolar en cuestión. Estos pulsos de voltaje inducían la formación de meniscos líquidos entre la punta del AFM y la superficie de silicio en los cuales se confinaba una reacción electroquímica [22]. La punta del AFM se tomó como electrodo de referencia para aplicar los pulsos de voltaje. Una polaridad positiva (negativa) significará que la muestra está polarizada positivamente (negativamente) con respecto a la punta. El protocolo empleado para la fabricación de los motivos es similar al aplicado con anterioridad para inducir por efecto campo la formación de meniscos de agua y etanol [14]. Las micropalancas empleadas tienen una constante de fuerza $k = 35 \text{ N} \cdot \text{m}$ y son excitadas a su frecuencia de resonancia f_0 en torno a los 320 kHz.

2.2.1.1. Protocolo de fabricación de nanoestructuras con el AFM mediante la confinación nanométrica de campos eléctricos elevados

La figura 2.1 muestra cómo el microscopio se confinó en una cámara hermética diseñada específicamente para controlar las condiciones atmosféricas de operación. Esta cámara posee entradas para el nitrógeno seco y vapores orgánicos y una salida para permitir la circulación de los vapores. Los valores de la temperatura y la humedad relativa en el interior de la cámara se controlan mediante un termohigrómetro colocado en el interior de la misma. El protocolo a seguir para conseguir una óptima atmósfera de vapores orgánicos en el interior de la cámara de confinamiento del AFM es el siguiente:

1. Se purga con nitrógeno seco la cámara durante 30 min para eliminar el vapor de agua propio de las condiciones ambientales. Este paso reduce la humedad relativa por debajo del 2 %, garantizando que la litografía que posteriormente se realice será únicamente debida a los vapores orgánicos que serán introducidos a continuación.



Figura 2.1: Diseño experimental empleado para el confinamiento de reacciones electroquímicas con el AFM.

- (a) Esquema eléctrico para la aplicación de pulsos de voltaje entre punta y muestra.
 (b) Fotografía del microscopio de fuerzas en la cámara de control de atmósfera.

2. Se llena la cámara de confinamiento con vapores de octano o 1-octeno (según el experimento a realizar). Estos vapores son obtenidos al burbujear con nitrógeno seco 1-octeno u octano en el interior de matraces estancos. La humedad relativa se mantiene siempre por debajo del 2 %.

2.2.1.2. Montaje empleado para buscar el límite en la miniaturización de los motivos fabricados

En nuestro experimento, punta y muestra están separadas por una distancia en el rango de 2 – 5 nm. Los valores típicos de los pulsos de voltaje aplicados fueron de 35 V y 30 – 80 μ s. Durante la aplicación de los pulsos de voltaje la punta queda siempre a un voltaje negativo con respecto a la muestra. Las nanoestructuras creadas son química y mecánicamente estables en condiciones ambiente. Como sustrato se emplearon muestras semiconductoras de silicio (100) tipo p con una resistividad $\rho = 0,1 - 1,4 \Omega \cdot \text{cm}$. La caracterización topográfica de los motivos se realizó empleando micropalanca con radio de punta de ~ 2 nm (Super Sharp Silicon type SSS-NCH, NanoSensor).

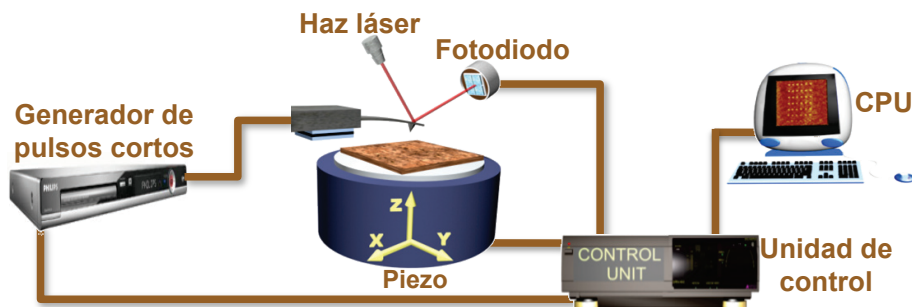


Figura 2.2: Diseño experimental empleado para optimizar la miniaturización de los motivos fabricados.

- (a) Esquema eléctrico para la aplicación de pulsos de voltaje con duraciones inferiores a los 0.1ms entre la punta del AFM y la muestra.
 (b) Esquema del diseño experimental empleado en la miniaturización de los motivos.

2.2.2

Montaje empleado en las medidas de las corrientes eléctricas que intervienen en el proceso de nanofabricación

Con el objetivo de poder medir las corrientes que intervienen en las reacciones químicas controladas a nanoescala por el AFM se empleó un picoamperímetro (DLPCA-200, Femto) conectado directamente a la punta del microscopio [24]. La figura 2.3 muestra el esquema del circuito empleado para la fabricación de las nanoestructuras y la medida simultánea de la corriente de Faraday que interviene en la fabricación [23]. Para minimizar el ruido en la medida, el microscopio y el picoamperímetro fueron encerrados en el interior de una cámara de aislamiento acústico y lumínico (ver figura 2.3 a). Las medidas de corriente realizadas exhibían una componente ruido inferior a 0,5 pA.

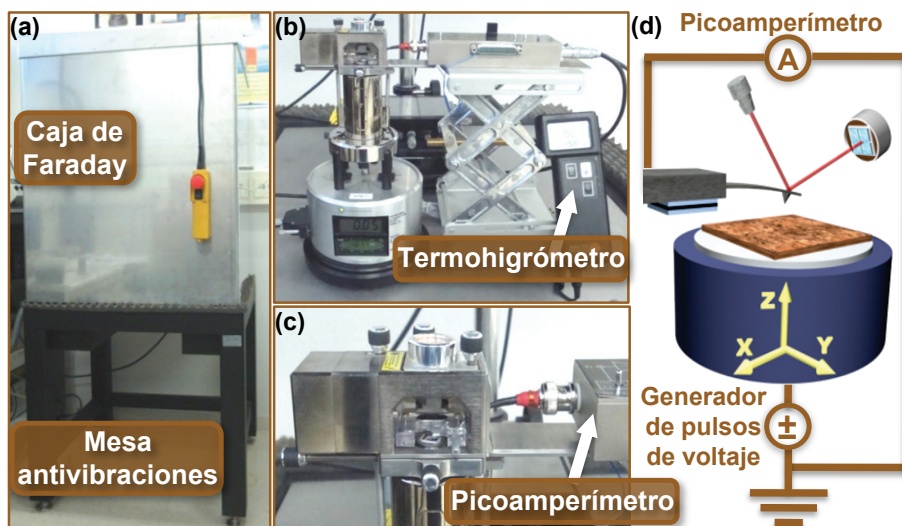


Figura 2.3: Diseño experimental empleado en el estudio de las corrientes de Faraday que rigen las reacciones electroquímicas confinadas con el AFM.

(a) Caja de Faraday construida para el aislamiento acústico, lumínico y electrostático del sistema medidor de corrientes. Todo el montaje experimental descansa sobre una mesa antivibraciones.

(b) AFM y picoamperímetro conectados en el interior de la caja de Faraday.

(c) Conexión del picoamperímetro a la punta del AFM.

(d) Esquema de las conexiones eléctricas realizadas para poder medir las intensidades de corriente que fluyen a través del menisco líquido durante el proceso de nanofabricación.

2.2.3

Protocolo para el confinamiento de reacciones químicas mediante fabricación en paralelo

El proceso físico que permite diseñar estructuras de 2 nm en condiciones ambiente puede ser aplicado a la técnica de replicación en paralelo [12] con el objetivo de diseñar nanoestructuras sobre superficies de cm^2 . Con este propósito se empleó un instrumento de nanolitografía muy similar al descrito en la figura 2.1 pero en el que la punta del microscopio ha sido sustituida por un sello metalizado con millones de motivos.

La figura 2.4 muestra el proceso seguido para la fabricación en paralelo de nanoestructuras en atmósfera de octano. Dicho proceso puede resumirse como sigue:

1. El sello metalizado y la muestra de silicio se confinan en una cámara estanca que se llena de vapores de octano.
2. Cuando la humedad relativa baja por debajo del 2 % el sello y la muestra se ponen en contacto controlando la presión ejercida por medio de un tornillo micrométrico.
3. Se aplica, entre muestra y sello, un voltaje de 35 V durante 1 min que produce la replicación de los motivos del sello en forma de nanoestructuras sobre la muestra.

Esta técnica permite la fabricación de nanoestructuras sobre superficies de cm^2 de manera rápida, fiable y con un reducido coste. La resolución de esta técnica vendrá marcada por la periodicidad de los motivos del sello con que se realice el estampado.

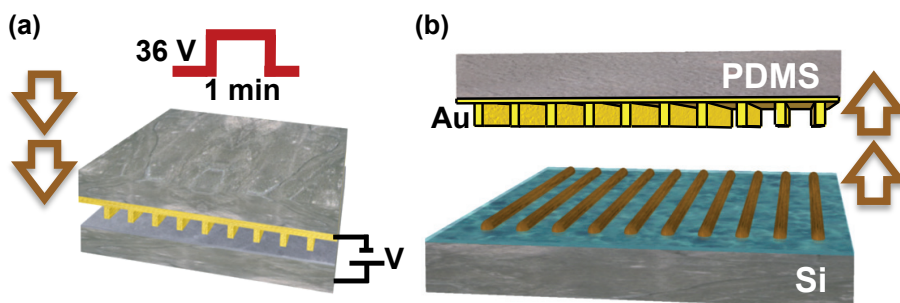


Figura 2.4: Esquema del proceso de nanofabricación en paralelo.

(a) Esquema eléctrico para la el confinamiento de reacciones químicas entre la muestra empleada y las protrusiones de un sello de PDMS metalizado.

(b) Concepto de la fabricación en paralelo.

2.2.4

Proceso de caracterización de las nanoestructuras mediante Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X

La caracterización de las nanoestructuras mediante Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS) ha sido realizada por el Dr. Yves Huttel en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). Los espectros de XPS se han obtenido en una cámara de ultraalto vacío con una presión base aproximada de 10^{-9} mbar. El ángulo θ entre el analizador hemisférico (SPECS, PHOI BOS 100) y el plano definido por la superficie de la muestra se mantuvo a 60° . Se obtuvo una radiación de rayos X en la primera línea del MgK_α ($h\nu = 1253,6$ eV). El análisis se realizó siguiendo la evolución de los picos de fotoemisión de los picos correspondientes a los niveles $Si\ 2p$, $C\ 1s$ y $O\ 1s$ tanto de la muestra de referencia como de la superficie nanolitografiada. En todas las medidas que realizadas se eliminó el fondo Shirley y los satélites de rayos X. El análisis XPS cuantitativo fue realizado empleando el programa *Casa XPS*. Para realizar las medidas de XPS “en profundidad”, las muestras fueron atacadas empleando iones Ar^+ con una energía en el rango de $0,5 - 1,4$ keV. El ángulo de incidencia del haz de iones Ar^+ fue de 42° con respecto a la normal de la superficie de la muestra. De esta manera los tres espectros XPS fueron obtenidos para diferentes profundidades tras la eliminación

de capas superficiales de diferente espesor. El ritmo de eliminación de las capas superficiales de las muestras analizadas fue de $0,18 \text{ \AA}/\mu\text{A}\cdot\text{min}$ [25].

2.3 Resultados

2.3.1 Confinamiento de reacciones químicas en el seno de meniscos líquidos apolares con el AFM

2.3.1.1. Descripción del proceso de fabricación de nanoestructuras

La figura 2.5 muestra la captura con un osciloscopio digital de la señal de amplitud de vibración del cantilever antes, durante y después de la formación de un puente líquido nanométrico de naturaleza orgánica a lo largo de un proceso de nanofabricación. Antes de la aplicación de un pulso de voltaje la punta oscila sobre la superficie de la muestra (región I). Al aplicar el pulso las interacciones electrostáticas cambian la frecuencia de resonancia de la punta alejándola de su posición de equilibrio, lo que produce una reducción de su amplitud de oscilación (región II). Una vez finalizado el pulso de voltaje la amplitud de oscilación de la punta permanece amortiguada durante un pequeño intervalo de tiempo por efecto de las fuerzas capilares que ejerce el menisco líquido sobre la punta (región III). Finalmente el feedback del AFM separa la punta de la muestra, lo que estrecha el menisco líquido hasta que finalmente se rompe. La punta, al liberarse de la adhesión del menisco recupera su amplitud de oscilación original (región IV).

El proceso de nanofabricación comienza al aplicar el pulso de voltaje con la formación del menisco y finaliza con la ruptura del mismo al separarse la punta de la muestra (regiones II y III). La micropalanca recupera su estado original al terminar el proceso, lo que permite realizar

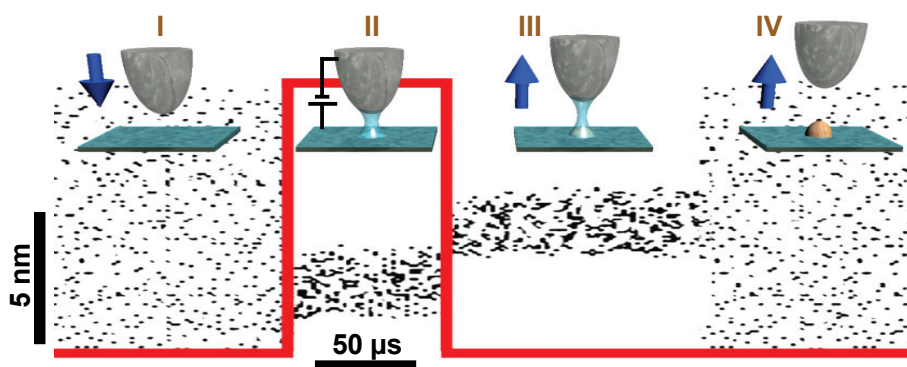


Figura 2.5: Captura mediante osciloscopio digital de la amplitud de oscilación de la micropalanca en los diferentes estadios que conllevan la formación de una nanoestructura elemental a confinar una reacción química en un menisco líquido.

de manera secuencial multitud de motivos. Este proceso de nanofabricación genera estructuras cuyo tamaño depende tanto de la intensidad como de la duración del pulso de voltaje aplicado.

La figura 2.6 muestra dos matrices de nanoestructuras fabricadas con octano y 1-octeno mediante la aplicación de pulsos a voltaje constante durante diferentes tiempos. Los motivos de la figura 2.6 a fueron fabricados en atmósfera de octano aplicando pulsos de 16,5 V (muestra positiva) durante diferentes tiempos. Las anchuras de estos motivos (medidas en la base de los mismos) oscilan entre 20 – 70 nm. Las nanoestructuras de la figura 2.6 b se obtuvieron en atmósfera de 1-octeno con pulsos de 26 V. Las anchuras de estos motivos varían entre 8 – 50 nm. Estos valores de las anchuras muestran cómo el tamaño final del motivo fabricado dependerá tanto del pulso de voltaje con que se fabrican como de la naturaleza química del menisco formado.

2.3.1.2. Estudio de la cinética de la reacción

Para poder fabricar nanoestructuras con una altura y anchura predefinidas es necesario conocer la cinética de la reacción. La figura 2.7 muestra las curvas de cinética obtenidas para las reacciones químicas ocurridas en el interior de meniscos líquidos de octano y 1-octeno. Es-

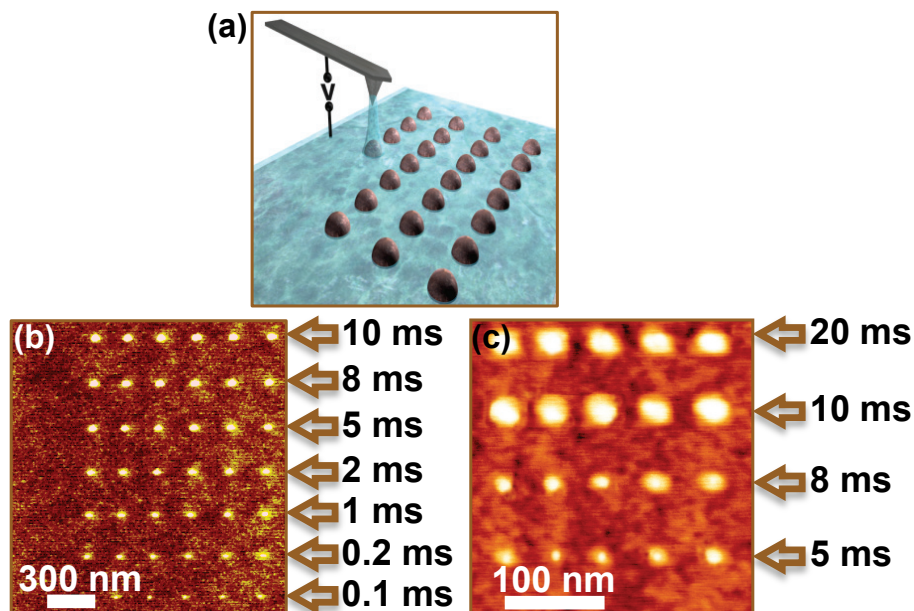


Figura 2.6: Fabricación de matrices de nanoestructuras mediante el confinamiento de reacciones electroquímicas en meniscos no polares con pulsos de duración variable y voltaje constante.

(a) Nanoestructuras fabricadas con meniscos líquidos de octano aplicando un voltaje de 16,5 V.

(b) Nanoestructuras fabricadas con meniscos líquidos de 1-octeno formados con pulsos de voltaje de 26 V.

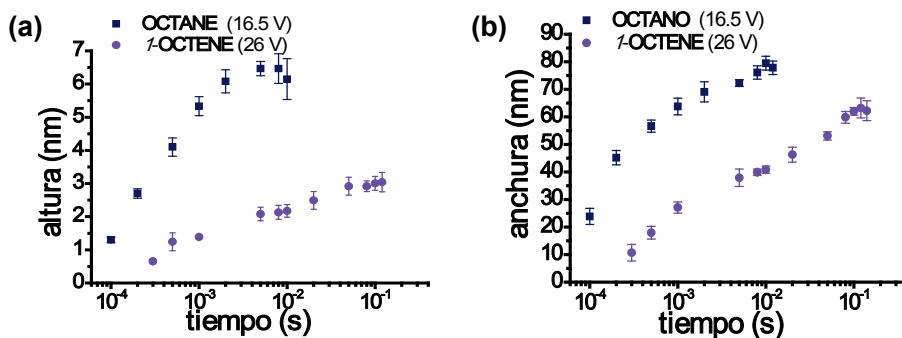


Figura 2.7: Gráficas semilogarítmicas que muestran la cinética de la reacción con que se forman las distintas nanoestructuras.

(a) Altura de las nanoestructuras con respecto a la duración del pulso de voltaje con que fueron fabricadas.

(b) Anchura de los motivos con respecto a la duración del pulso de voltaje. Estas cinéticas vienen caracterizadas por un alto ritmo de crecimiento al comienzo de la formación de la nanoestructura que decae rápidamente y finalmente se satura.

tas curvas se obtienen a partir de los promedios de anchura y altura de matrices de nanoestructuras como las mostradas en la figura 2.6, fabricadas con pulsos de voltaje con una intensidad constante y una duración diferente en cada línea de la matriz.

En las curvas de cinética (figura 2.7) puede verse cómo las nanoestructuras obtenidas con meniscos de octano crecen más rápido y alcanzan mayores alturas que aquellas obtenidas con 1-octeno. La altura de los motivos parece saturarse para pulsos de voltaje con una duración mayor de 0,01 ms. Las cinéticas de crecimiento de las estructuras creadas con 1-octeno son bastante similares a las cinéticas de la oxidación local de superficies de silicio empleando meniscos de agua [18].

2.3.1.3. Estudio de la dependencia con la polaridad

Se ha estudiado la dependencia entre la dimensión de las nanoestructuras y la polaridad de los pulsos que las forman (con la punta del AFM siempre a tierra). Para ello se han fabricado nanoestructuras para voltajes positivos y negativos del sustrato con meniscos tanto de octano

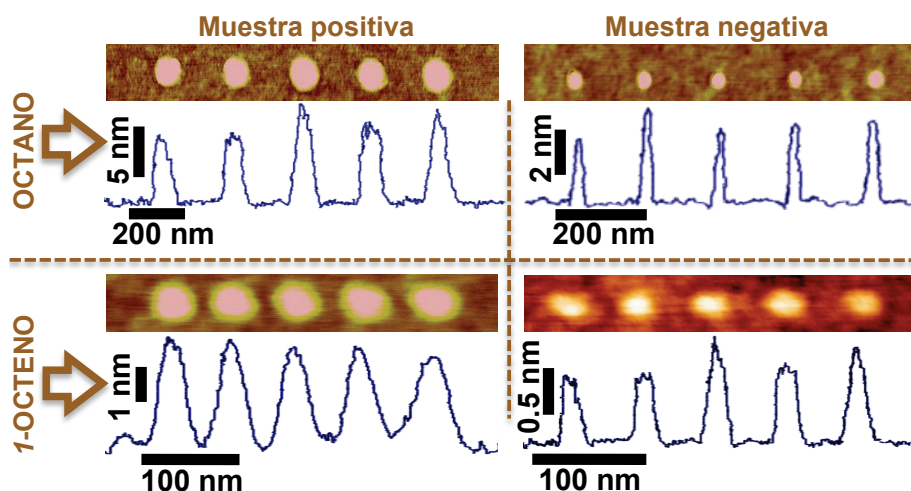


Figura 2.8: Imágenes de topografía y perfiles de las nanoestructuras fabricadas mediante la aplicación de pulsos de voltaje de idéntica duración e intensidad pero con diferente polaridad.

(a) Pulsos de (+21 V y 2,5 ms) y (−21 V y 2,5 ms) empleando octano (arriba).

(a) Pulsos de (+26,5 V y 0,1 s) y (−26,5 V y 0,1 s) empleando 1-octeno (abajo).

como de 1-octeno. Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 2.8. Comparando los resultados obtenidos en la figura 2.8 para las distintas polaridades aplicadas se observa cómo para pulsos positivos los motivos son aproximadamente 5 veces más altos y anchos que los fabricados a voltajes negativos. Al comparar los perfiles de las nanoestructuras obtenidas con meniscos de octano y 1-octeno se pone de manifiesto cómo la naturaleza química del puente líquido tiene una influencia determinante en el tamaño de la estructura creada.

2.3.1.4. Estudio de la corriente de Faraday que propicia la formación de nanoestructuras en atmósfera de octano

Se ha estudiado la corriente implicada en las reacciones electroquímicas con que se producen las nanoestructuras fabricadas en atmósfera de octano. Para poder medir dicha corriente se ha empleado un picoamperímetro y una campana de aislamiento acústico y lumínico (ver figu-

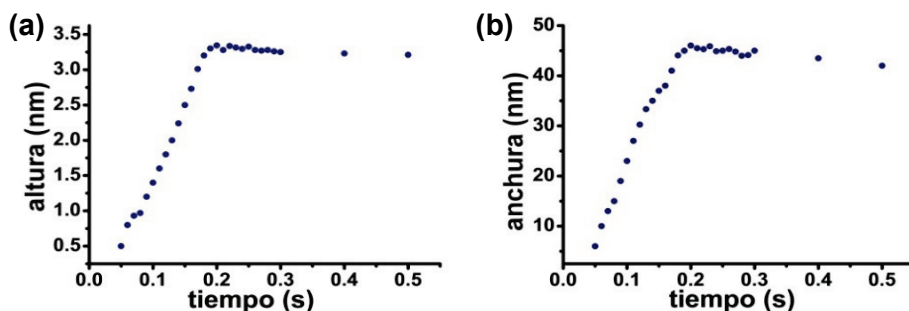


Figura 2.9: Cinética de fabricación de nanoestructuras en atmósfera de octano operando el AFM en modo contacto.

(a) Altura media de los motivos fabricados en función del tiempo para una intensidad de voltaje de 5 V.

(a) Anchura media de las nanoestructuras fabricadas con octano en función del tiempo para una intensidad de voltaje de 5 V.

ra 2.3). Mediante estas medidas se podrán encontrar cuáles son parámetros fundamentales que controlan el crecimiento de las nanoestructuras.

La figura 2.9 muestra las curvas de cinética que se han obtenido al aplicar pulsos de 5 V durante diferentes tiempos para fabricar nanoestructuras en atmósfera de octano operando el AFM en modo de contacto. Cada punto en la gráfica representa un promedio realizado sobre 10 nanoestructuras fabricadas bajo idénticas condiciones. Las anchuras de los motivos se midieron a la mitad de su altura, para evitar efectos de convolución en la punta. Las alturas de las estructuras se midieron respecto a la superficie media del sustrato no litografiado. En la figura 2.9 puede observarse claramente saturación en el tamaño de los motivos fabricados para tiempos superiores a los 250 ms.

Para cada motivo fabricado es necesario el paso de una corriente eléctrica a través del menisco líquido, esta corriente es la encargada de proveer la energía necesaria para que la reacción electroquímica se produzca. La figura 2.10 a muestra la evolución de los valores máximos obtenidos para la intensidad de corriente en función de la duración de la reacción. Como se observa, para tiempos superiores a los 250 ms (tiempo en el que las cinéticas mostradas en la figura 2.9 se saturaban) la corriente no es capaz de seguir ascendiendo y se mantiene constante. El mismo compor-

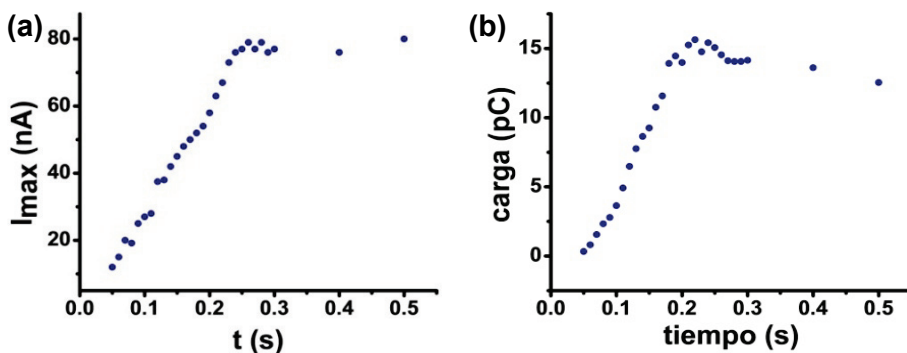


Figura 2.10: Intensidad máxima y carga transferida en la fabricación de nanoestructuras por el confinamiento de una reacción electroquímica en un menisco líquido de octano.

(a) Intensidad máxima registrada durante la fabricación de los motivos en función de la duración de la reacción electroquímica que tiene lugar en atmósfera de octano.

(a) Carga transferida desde la punta del AFM hasta la muestra durante la fabricación de las nanoestructuras.

tamiento rige a la figura 2.10 b, donde la carga total que se transfiere al sustrato a través del menisco se satura para tiempos mayores a los 250 ms. Dado que la intensidad eléctrica y la carga se relacionan por la expresión:

$$I = \frac{dQ}{dt}, \quad (2.1)$$

para calcular la carga transferida en cada reacción electroquímica confinada en el interior de un menisco nanométrico se integró la intensidad de corriente registrada con respecto al tiempo. La contribución expúrea a la intensidad de corriente que el picoamperímetro registraba para valores del tiempo inferiores a 0,05 s fue descontada tanto en las medidas de corriente como en las medidas de carga transferida.

La figura 2.11 muestra la tendencia lineal existente entre la carga transferida durante la reacción y el volumen de la estructura generada. Este comportamiento lineal implica que el valor total de la carga transferida es responsable del tamaño final de la nanoestructura fabricada. De esta manera, cuanto mayor sea la carga que se transfiere al sustrato

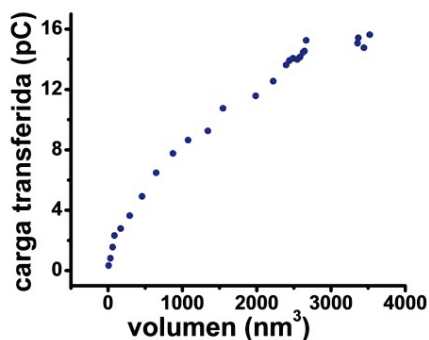


Figura 2.11: Transferencia de carga que propicia la formación de nanoestructuras en atmósfera de octano en función del volumen de las mismas.

desde la punta del AFM a través del menisco líquido de octano mayor serán las dimensiones del motivo fabricado.

2.3.1.5. Nanolitografía sobre superficies de cm^2 mediante la nanofabricación en paralelo

La figura 2.12 muestra las imágenes por AFM del sello (figura 2.12 a) y de la réplica (figura 2.12 b). En particular, la réplica muestra una región de $20,8 \times 20,8 \mu\text{m}^2$ que contiene 29 líneas con una periodicidad de 720 nm. Las líneas se han generado mediante la puesta en contacto del sello y la superficie de la muestra de silicio en el seno de una atmósfera saturada con vapor de octano al aplicar un pulso de voltaje de 35 V durante 1 min. En este caso la periodicidad del diseño queda definida por la periodicidad del sello, un DVD con un recubrimiento de 10 nm de Cr y 90 nm de Au para hacerlo conductor. Realizándose un perfil promedio en la figura 2.12 b puede comprobarse como los motivos se elevan hasta una altura de 3 nm desde la superficie de silicio limpio con la misma periodicidad que exhibe el sello (720 nm).

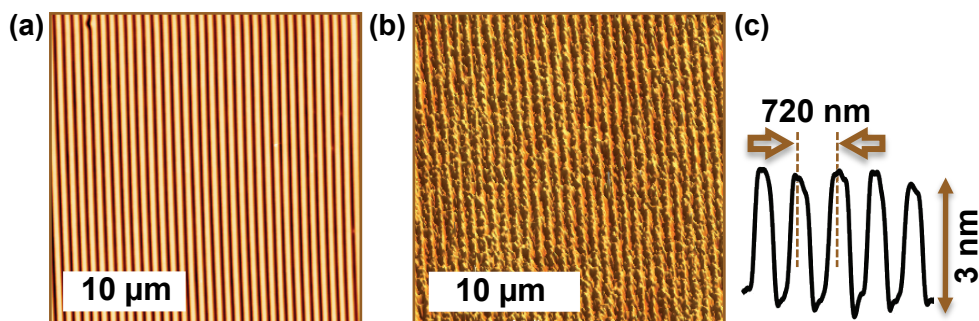


Figura 2.12: Escalado de la técnica de confinamiento de reacciones químicas mediante fabricación en paralelo.

(a) Imagen AFM de los motivos metalizados de un DVD empleados como sellos para la fabricación en paralelo.

(b) Nanoestructuras fabricadas sobre una superficie de silicio mediante el sello mostrado en (a).

(c) Perfil medio de las nanoestructuras mostradas en (b). La periodicidad de los motivos es igual a la del sello con que se fabricaron.

2.3.1.6. Límite en la miniaturización

En la actualidad, las litografías basadas en el microscopio de fuerzas han permitido la fabricación de nanoestructuras con tamaños inferiores a los 10 nm (ver tabla 2.1).

Por ejemplo, como muestra la tabla 2.1, alternando monocapas de 8 nm de anchura de octadecanethiol y decanethiol se han alcanzado periodicidades de 14 nm mediante la técnica de nanografting [29]. Por otra parte, el almacenaje de información en materiales ferroeléctricos con el AFM ha permitido tamaños de bit de 5 nm con una periodicidad de 13 nm [32]. Finalmente, la nanolitografía por oxidación local permite fabricar líneas de óxido con una periodicidad de 13 nm [11]. Aunque es posible la fabricación de motivos inferiores a 1 nm de tamaño modificando superficies en condiciones ambiente con el microscopio de efecto túnel, este tipo de modificaciones cadecen de la reproducibilidad necesaria para permitir un proceso de litografía.

Por otro lado, la nanolitografía por nanoimpresión ha demostrado la posibilidad de fabricar líneas con una periodicidad de 12 nm y una altura

Técnica litográfica	Tamaño de los motivos (nm)	Periodicidad (nm)
Fotolitografía	13	30
Litografía por haz de electrones	9	27
Nanografting	8	28
Oxidación Local	8	13
Nanoimprint	4	12

Tabla 2.1: Límites actuales en la miniaturización de patrones estables en aire para los diferentes tipos de litografías.

a media anchura de 6 nm [31]. Los procesos de litografía convencionales como la fotolitografía [33] o la litografía por haz de electrones [30] han permitido la fabricación de estructuras periódicas estables con una periodicidad de 29.9 y 27 nm respectivamente (ver tabla 2.1).

Teóricamente, la mínima periodicidad con que pueden fabricarse nanoestructuras de una manera estable en condiciones ambiente está en el rango de 2–3 nm. Esta cifra se obtiene a partir del tamaño van der Waals de una nanopartícula sin reaccionar (1 – 1,5 nm) y la mínima separación a la que pueden ponerse dos de dichas nanopartículas sin que sufran cambios. Como puede comprobarse al comparar las distintas técnicas existe un factor 4-6 entre el tamaño de los motivos que pueden fabricarse y el límite teórico.

A continuación se detallará la estrategia que se ha seguido para minimizar el tamaño de las nanoestructuras buscando así el límite de resolución para este tipo de litografía:

1. Se redujo la duración del pulso de voltaje con que se fabricarían los motivos. La duración del pulso equivale al tiempo en el que la reacción química se está produciendo, por lo que es de esperar que se reduzca el tamaño de las estructuras fabricadas.

2. Se incrementó el voltaje que propicia la formación del menisco líquido y permite la nanofabricación. Reducir al máximo la duración del pulso implica la necesidad de aumentar la intensidad del mismo para que el menisco líquido de octano pueda formarse [19].

Siguiendo estas premisas se procedió a la fabricación del motivo mostrado en la figura 2.13 mediante la aplicación de una secuencia de pulsos de voltaje de 36 V y $80\ \mu\text{s}$. Este conjunto de 16 líneas interdigitadas de 275 nm de longitud exhibe una periodicidad de 10 nm en la región interdigitada, como puede verse en el perfil mostrado en la figura 2.13 b.

Este motivo, aunque supera la resolución que puede obtenerse mediante otro tipo de litografías [34, 35, 36, 37], puede ser mejorado llevando aún más al límite la nanofabricación mediante meniscos líquidos de octano. Para ello, aplicando esta vez pulsos de 36 V con una duración de $30\ \mu\text{s}$, se han fabricado el conjunto de 20 líneas paralelas que puede verse en la figura 2.14. Como muestra la figura 2.14 b las líneas fabricadas son muy homogéneas (fluctuación en la anchura $< 1\ \text{nm}$) y tienen una periodicidad de 6 nm.

El radio típico de las puntas con que se tomaron las imágenes de topografía ($\sim 2\ \text{nm}$) es comparable a la altura vertical de las líneas ($\sim 2,5\ \text{nm}$), lo que ocasionará que las imágenes AFM adquiridas sufran un elevado efecto de convolución debido al tamaño finito de la punta [44, 45]. Como ejemplo de la importancia de dicho efecto de convolución cabe mencionar que la imagen de una función delta de Dirac de 2 nm de altura tomada con una punta esférica de 2 nm tendría una anchura de 0,8 nm. De manera que será necesario realizar una reconstrucción de la imagen real a partir de la imagen distorsionada y la forma estimada de la punta (ver detalles en el apéndice B). Estimaremos la geometría real de la punta como aquella del motivo más pequeño que es capaz de resolver. Con esta estimación y las imágenes obtenidas se puede reconstruir la imagen real de las nanoestructuras. La figura 2.14 c muestra el perfil de la imagen reconstruida. En dicho perfil las nanoestructuras tienen una anchura de 2 nm. Es importante destacar que el valor de la relación $\text{altura}/\text{anchura}$ antes de la deconvolución era de 0.5 y después de la deconvolución era de 1.

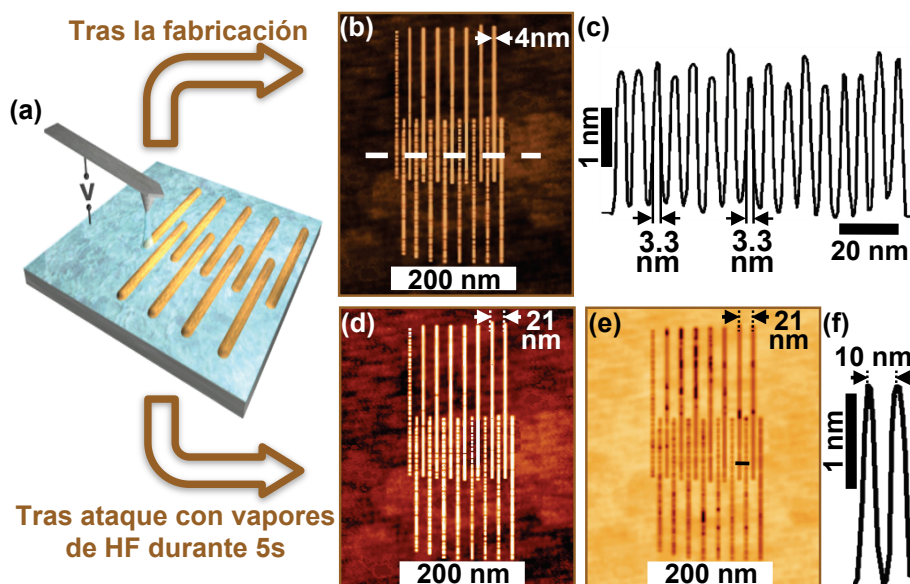


Figura 2.13: Conjunto de líneas interdigitadas con una periodicidad mínima de 10 nm fabricadas en atmósfera de octano.

- (a) Representación del proceso de fabricación del motivo mostrado en (b).
- (b) Conjunto de 16 líneas interdigitadas de 275 nm de longitud con una periodicidad de 10 nm en la región interdigitada.
- (c) Perfil topográfico a lo largo de la dirección marcada en (b).
- (d) Imagen AFM del motivo mostrado en (b) tras soportar un ataque químico con vapores de HF durante 5 s.
- (e) Imagen de fase correspondiente a (d). Las nanoestructuras fabricadas con octano muestran un gran contraste en fase con el silicio subyacente debido a la diferente naturaleza de su composición.
- (f) Perfil topográfico a lo largo de la dirección marcada en (e).

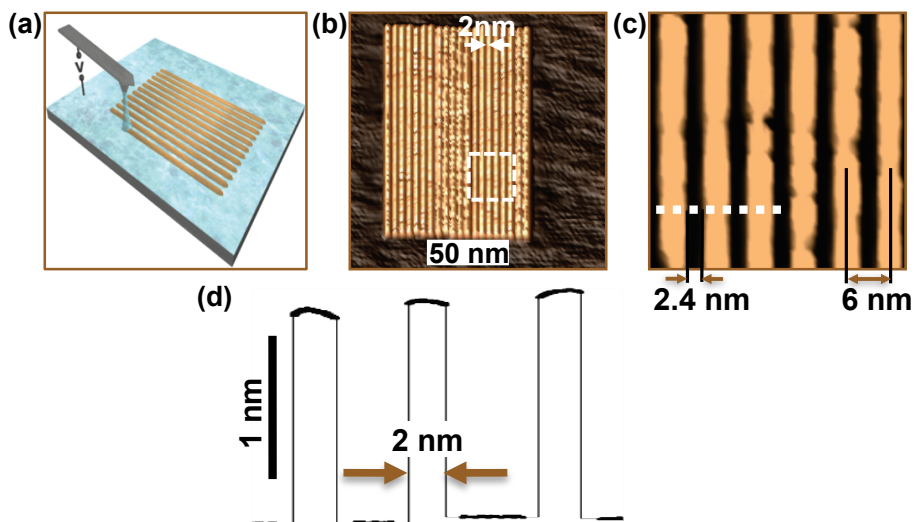


Figura 2.14: Conjunto de líneas paralelas con una periodicidad de 6 nm fabricadas en atmósfera de octano.

- (a) Representación del proceso de fabricación del motivo mostrado en (b).
- (b) Imagen AFM tridimensional de un conjunto de 20 líneas paralelas con una periodicidad de 6 nm.
- (c) Imagen AFM de alta resolución de la región marcada en (b).
- (d) Perfil topográfico real reconstruido a partir del obtenido en la dirección marcada en (c).

	Agua	Etanol	Octano	1-Octeno
$b \text{ (nm/s)}$	3.48	9.3	32	4.36
γ	0.12	0.32	0.28	0.17

Tabla 2.2: Relación de los parámetros cinéticos obtenidos para el agua, etanol, octano y 1-octeno.

2.3.1.7. Estudio de la naturaleza química de las nanoestructuras fabricadas

Para esclarecer el proceso físico-químico que produce la formación de las nanoestructuras se han analizado los datos representados en la curvas de cinética (figura 2.7) empleando una parametrización de tipo potencia comúnmente usada en el análisis de los procesos cinéticos en los experimentos de oxidación local [9]:

$$h = bt^\gamma \quad (2.2)$$

Donde h es la altura de la nanoestructura medida sobre el perfil promedio del substrato y t es la duración del pulso. Los parámetros b y γ caracterizan el proceso de crecimiento, b depende del voltaje y la naturaleza del líquido y γ de la composición química del fluido [46].

En la tabla 2.2 quedan reflejados los parámetros cinéticos (b, γ) obtenidos con octano, 1-octeno, agua y etanol para experimentos a voltajes similares [20, 19, 48].

Los parámetros cinéticos del octano son los más altos medidos mediante microscopía de fuerzas. Esta disparidad en los valores obtenidos para los parámetros cinéticos del octano con respecto al resto nos invita a conjeturar que el proceso de formación de nanoestructuras a partir de meniscos de octano es de naturaleza no-electroquímica. Se puede resumir este proceso en dos pasos:

1. La condensación de las moléculas de octano en la interfase con la punta del AFM.

2. La polimerización de las cadenas de hidrocarburos a consecuencia del fuerte campo eléctrico aplicado.

Se estima que el campo eléctrico que conlleva la formación de las nanoestructuras ronda los 10 V/nm , debido tanto al pequeño radio de la punta como a la proximidad de la muestra. Los parámetros de 1-octeno son tan sólo ligeramente mayores a los obtenidos con agua. Esto indica que el proceso de formación de nanoestructuras con meniscos de 1-octeno es de naturaleza electroquímica, similar a los procesos de oxidación local por campo inducido [20].

Estudio de la resistencia de los motivos fabricados ante el ataque químico con HF

Para verificar la diferente naturaleza de las estructuras generadas con octano y 1-octeno se fabricaron sobre un mismo sustrato de silicio matrices de nanoestructuras empleando meniscos de agua, octano y 1-octeno (figura 2.15). Cada matriz se fabricó con un número distinto de puntos con el fin de no confundirlas entre sí al tomar imágenes de la muestra en un futuro. En la parte inferior de la figura 2.15 puede verse el resultado de atacar el sustrato durante 5 s con vapores de HF (Sigma-Aldrich, 48 % anhídrido). Mientras que las nanoestructuras fabricadas con octano son resistentes tanto a vapores como a disoluciones de HF aquellas fabricadas con 1-octeno desaparecen en el ataque al igual que lo hacen los óxidos creados con meniscos de agua. Este experimento pone de manifiesto la diferente naturaleza química de las estructuras fabricadas con octano y 1-octeno.

Dado que el 1-octeno difiere únicamente del octano en la existencia de un enlace doble entre su primer y segundo carbono, es necesario explicar porqué experimentalmente las estructuras formadas con 1-octeno no son capaces de soportar un ataque con HF mientras que aquellas fabricadas con octano sí pueden resistirlo. La principal hipótesis que justificaría este comportamiento la encontramos en la contaminación por agua, pues el 1-octeno es un compuesto con una gran capacidad de absorber agua del

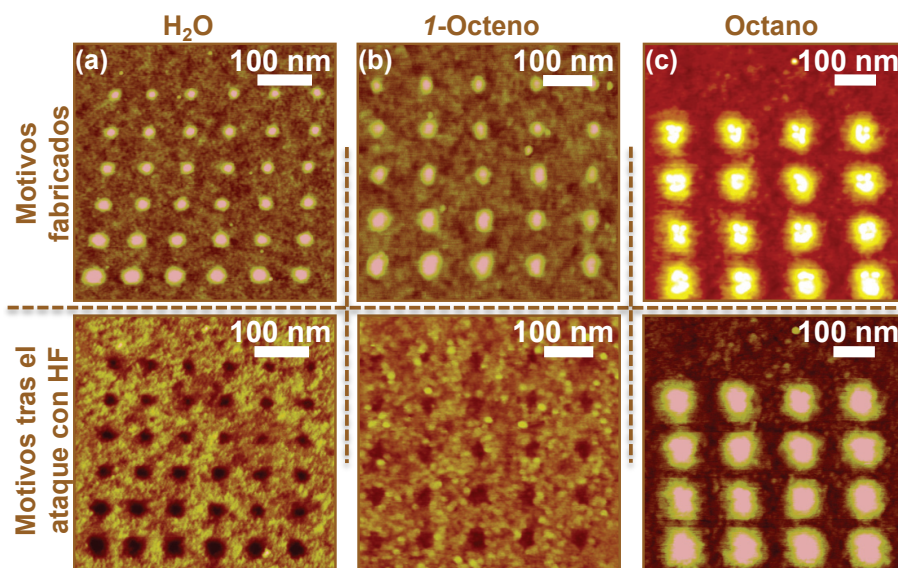


Figura 2.15: Respuesta de las nanoestructuras fabricadas ante el ataque químico con HF.

- (a) Imágenes tras el proceso de fabricación.
- (b) Imágenes después de atacar con vapores de HF durante 5 s.

entorno. De esta manera, las reacciones electroquímicas confinadas en un menisco líquido de 1-octeno contaminado con agua conllevarían la formación de nanoestructuras con un porcentaje importante de óxido en su interior. Esta composición parcial de óxido provoca que las nanoestructuras sean susceptibles de ser atacadas químicamente con HF [38]. Este comportamiento ya se ha observado en otros disolventes empleados en este tipo de litografías. Por ejemplo, en 2005 Suez y colaboradores fabricaron nanoestructuras empleando meniscos líquidos de hexadecano que no podían soportar el ataque químico con HF por los motivos expuestos [39].

Estudio de la composición química de las nanoestructuras mediante XPS

Para estudiar la composición química de las nanoestructuras fabricadas con octano se caracterizó mediante XPS una serie de muestras realizadas mediante fabricación en paralelo. Se obtuvieron espectros como

el mostrado en la figura 2.16 a. Este espectro XPS exhibe 3 picos diferentes. El pico de señal más alto se corresponde con la energía de ligadura del nivel $C\ 1s$. Los otros picos de señal más pequeños se corresponden con las emisiones desde los niveles $Si\ 2s$ y $Si\ 2p$. En la figura 2.16 b se muestra un espectro de alta resolución del nivel $C\ 1s$. La deconvolución de dicho pico revela la existencia de dos componentes: a 285,2 eV y 286,7 eV. La componente a 285,2 eV corresponde a la energía de ligadura de los enlaces $C - C$ y $C - H$ en la configuración $(sp)^3$ [27] mientras que la componente localizada en los 286,7 eV se corresponde con los enlaces $C - O$.

Se han realizado espectros XPS “en profundidad” [26] para comprobar la procedencia de la señal de carbono detectada. La figura 2.16 muestra la variación de la concentración de carbono en la muestra en función de la distancia a la superficie. Al comparar el resultado con los obtenidos sobre la muestra de referencia puede observarse cómo la señal de carbono es aproximadamente un 300 % mayor que la señal de carbono obtenida en las medidas realizadas sobre las muestras de Si 100 limpio. El análisis espectroscópico en profundidad de la muestra nanolitografiada muestra cómo la cantidad de carbono desciende hasta valores propios de la muestra de referencia al adentrarnos 3 nm bajo la superficie original de la muestra. Este resultado es consistente con el espesor de los motivos fabricados (~ 3 nm), como puede verse en el perfil de la figura 2.16 d). El incremento de la concentración de carbono de la muestra nanolitografiada con respecto a la de referencia se debe tanto a los enlaces $C - C$ como a los $C - H$. La presencia de carbono en la muestra de referencia es debida a la inevitable contaminación de la muestra durante el proceso de transferencia hasta el interior del analizador hemisférico.

Los estudios espectroscópicos realizados nos permiten afirmar que las nanoestructuras orgánicas fabricadas con el AFM se originaron por la polimerización y *cross-linking* de las moléculas de $CH_3 - (CH_2)_6 - CH_3$. Esta reacción química se produce debido al campo eléctrico extremadamente alto que se origina entre la punta del AFM y la muestra al aplicar el pulso de voltaje entre ambas [47]. Este campo eléctrico tiene un valor aproximado de 10 V/nm suficientemente alto como para suministrar hasta

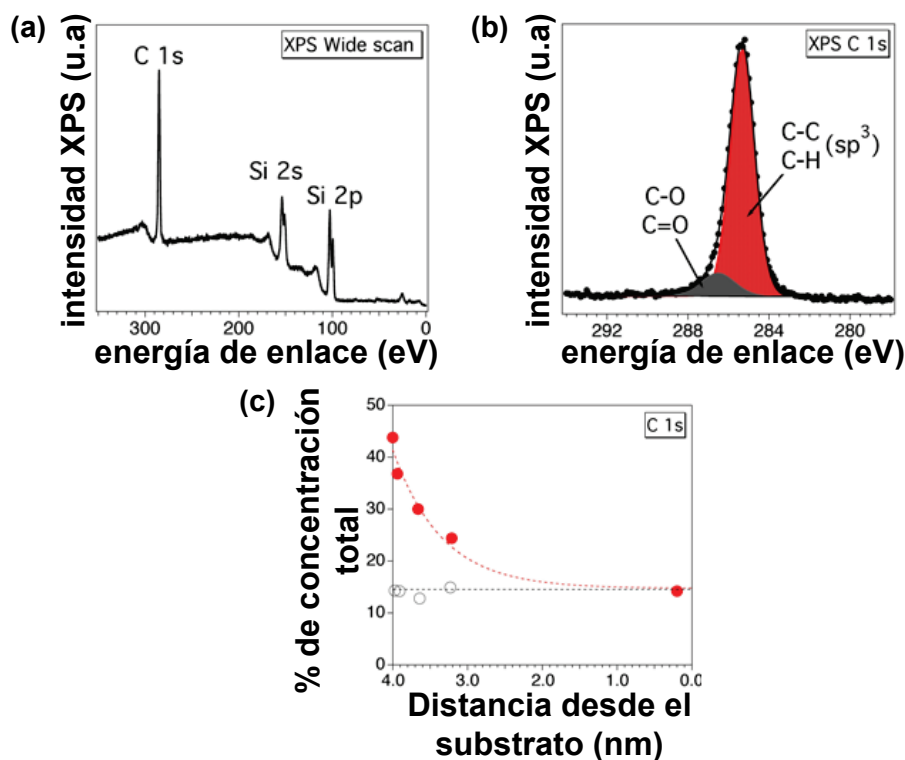


Figura 2.16: Análisis composicional de las nanoestructuras fabricadas con octano mediante espectroscopía XPS.

- (a) Espectro XPS completo de una muestra de silicio cubierta de nanoestructuras fabricadas en atmósfera de octano.
- (b) Deconvolución del pico correspondiente a la señal *C* 1s.
- (c) Detección mediante XPS de la señal procedente del *C* 1s a medida que se va atacando la muestra con un haz de iones de argón.

los 2 eV sobre la longitud de los enlaces C – H o C – C. Estos valores de energía están muy cercanos al valor de la energía de enlace covalente del C – H. El cross-linking del poly(N-Vinil carbazole) se logró mediante descargas a nanoescala mediante AFM [28].



Figura 2.17: Estructura de Lewis y esquema tridimensional de la molécula de CO₂.

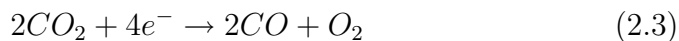
2.3.2

Extrapolación del método: Fabricación de nanoestructuras mediante la ruptura de moléculas de CO₂ con el AFM

Se ha extrapolado el proceso de confinamiento de reacciones líquidas en el seno de meniscos líquidos apolares al gas de CO₂. El CO₂ es una molécula no polar a pesar de tener enlaces polares debido a su geometría simétrica y lineal (ver figura 2.17).

En esta ocasión la cámara de confinamiento atmosférico del AFM, tras eliminar el vapor de agua manteniendo un flujo de nitrógeno seco constante durante 30 min se llenó con gas de CO₂ (CO₂ N38, Air Liquide). Durante la realización de los experimentos la humedad relativa en el interior de la campana fue inferior al 2 %. La litografía se ha realizado operando en el régimen de no-contacto, bajo las mismas condiciones con que se fabricaron motivos empleando agua, octano y 1-octeno. El intenso valor del campo eléctrico (10 V/nm) generado entre la punta del AFM y el substrato al aplicar un pulso de voltaje del orden de 30 V es, de nuevo, el responsable de la formación de las nanoestructuras.

En presencia de un campo eléctrico elevado, la molécula de CO₂ se descompone mediante la siguiente reacción:



y el CO resultante se descompone a su vez con la reacción:



o mediante:



La figura 2.18 muestra cómo la aplicación de una secuencia de pulsos de voltaje de ~ 20 V de intensidad y $\sim 50 \mu s$ de duración permite la fabricación de una matriz de nanoestructuras. El elevado contraste en las imágenes de fase de estas nanoestructuras muestra la diferente naturaleza química de los motivos fabricados con respecto al sustrato (ver figura 2.18 d y 2.18 f). La principal diferencia entre la nanolitografía realizada con agua, 1-octeno, octano,... y la realizada con CO_2 es que para la nanofabricación con CO_2 no se forma un menisco líquido. En esta ocasión la reacción se realiza por la condensación sobre la región del sustrato bajo la punta del AFM de las moléculas de CO_2 rotas por acción del elevado campo eléctrico generado entre ambas. Por esto, en la figura 2.18 b no se aprecia la región de amortiguamiento en la oscilación de la micropalanca al finalizar el pulso de voltaje (región III en la figura 2.5).

Como muestra la figura 2.19 es posible la fabricación de nanoestructuras sobre superficies de cm^2 mediante la fabricación en paralelo. La condición necesaria para que pueda realizarse la nanofabricación con CO_2 es que la intensidad del campo eléctrico entre los motivos metalizados del sello y la muestra sea lo suficientemente alta como para provocar la ruptura molecular del CO_2 .

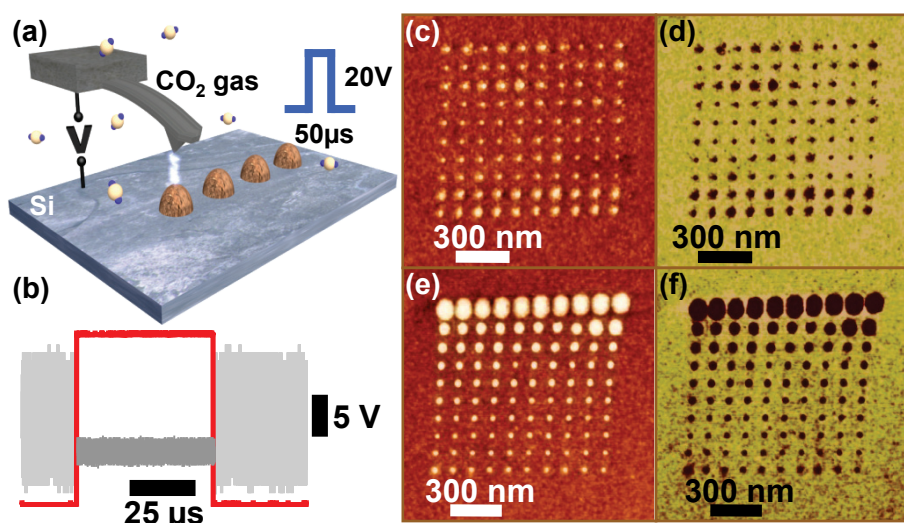


Figura 2.18: Generación de nanoestructuras mediante la descomposición de moléculas de CO₂.

(a) Esquema del proceso secuencial de formación de nanoestructuras por ruptura de moléculas de CO₂ con el AFM.

(b) Evolución de la amplitud de oscilación de la micropalanca (en gris) al aplicar un pulso de voltaje (rojo) entre la punta del AFM y la muestra.

(c-d) Imágenes de topografía y fase de una matriz de nanoestructuras fabricadas en atmósfera de CO₂ mediante la aplicación de pulsos de voltaje de 21 V de intensidad y 0,1 ms de duración entre la punta del microscopio y la muestra.

(e-f) Imágenes de topografía y fase de una matriz de nanoestructuras fabricadas para el estudio de la cinética de descomposición de las moléculas de CO₂ en el seno de campos eléctricos elevados.

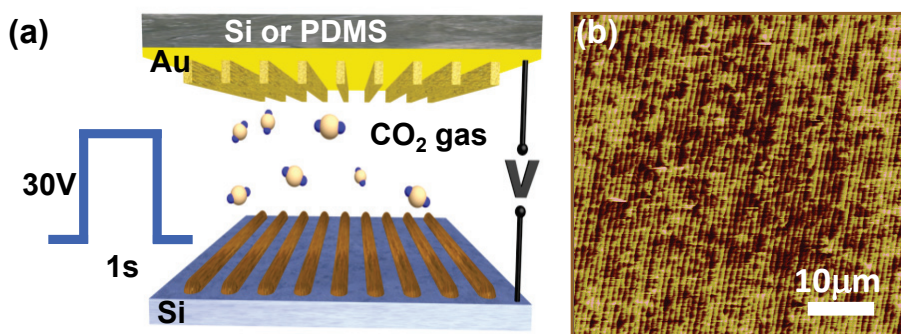


Figura 2.19: Fabricación en paralelo de nanoestructuras mediante ruptura de moléculas de CO_2 sobre superficies de cm^2 .

(a) Esquema eléctrico de la fabricación en paralelo.

(b) Nanoestructuras fabricadas sobre un sustrato de silicio al decomponer moléculas de CO_2 empleando un sello metalizado en lugar de la punta del microscopio.

2.3.2.1. Cinética de la reacción

Al igual que se hizo en el caso de la nanofabricación con meniscos líquidos se ha caracterizado la cinética de la reacción de ruptura de las moléculas de CO_2 con el AFM mediante la realización de gráficas que relacionan las dimensiones de las nanoestructuras fabricadas con las condiciones de fabricación. También se ha estudiado el efecto que supone la inversión de la polaridad en el tamaño de los motivos fabricados.

Cinéticas de la reacción de ruptura de CO_2 para distintas polaridades aplicando pulsos de intensidad constante y duración variable

Se ha realizado un estudio de la cinética de descomposición del CO_2 mediante la fabricación de nanoestructuras con pulsos de intensidad constante y duración variable en polarización directa (con la muestra positiva respecto a la punta). Los resultados de este estudio quedan reflejados en la figura 2.20. Los valores obtenidos tanto para la altura como para la anchura de los motivos obtenidos a polarización inversa (con la punta positiva respecto a la muestra) son ligeramente mayores cuando la

duración de los pulsos es corta en comparación con los valores de las estructuras fabricadas en polarización directa. Esta tendencia se invierte para duraciones de los pulsos de voltaje superiores a los 0,1 s. En cuanto a la relación de aspecto (ver figura 2.20 e), se observa que es mediante una polarización inversa como se obtienen los motivos más afilados.

Cinéticas de la reacción de ruptura de CO₂ para distintas polaridades aplicando pulsos de duración constante e intensidad variable

Las cinéticas de la reacción también se han estudiado para el caso en que los pulsos aplicados tienen una duración constante pero varían en intensidad. La figura 2.21 resume los resultados obtenidos. La fabricación de los motivos mediante la aplicación de una polarización inversa conlleva la formación de estructuras más altas y de menor anchura que los obtenidos en polarización directa. Este hecho se evidencia en la figura 2.21 e, donde puede verse cómo la relación de aspecto de los motivos generados a polarización inversa es mucho mayor que los fabricados con la punta del AFM negativa con respecto a la muestra.

2.3.2.2. Estudio de la corriente eléctrica en la formación de nanoestructuras por ruptura de CO₂

Se ha caracterizado la transferencia de corriente eléctrica entre la punta del AFM y el sustrato de silicio durante la formación de nanoestructuras por ruptura de CO₂. La figura 2.22 muestra las medidas de corriente que caracterizan la reacción de ruptura de las moléculas de CO₂.

Como se ve en la figura 2.22 b, la corriente transferida crece velozmente en el tiempo durante el inicio de la reacción. Tras alcanzar la saturación de la reacción la corriente decae rápidamente. Como referencia se han tomado idénticas medidas de corriente en el seno de una atmósfera de nitrógeno. En dicha atmósfera, no hay flujo de corriente entre punta y muestra y el pico que aparece en la figura 2.22 se debe al efecto antena

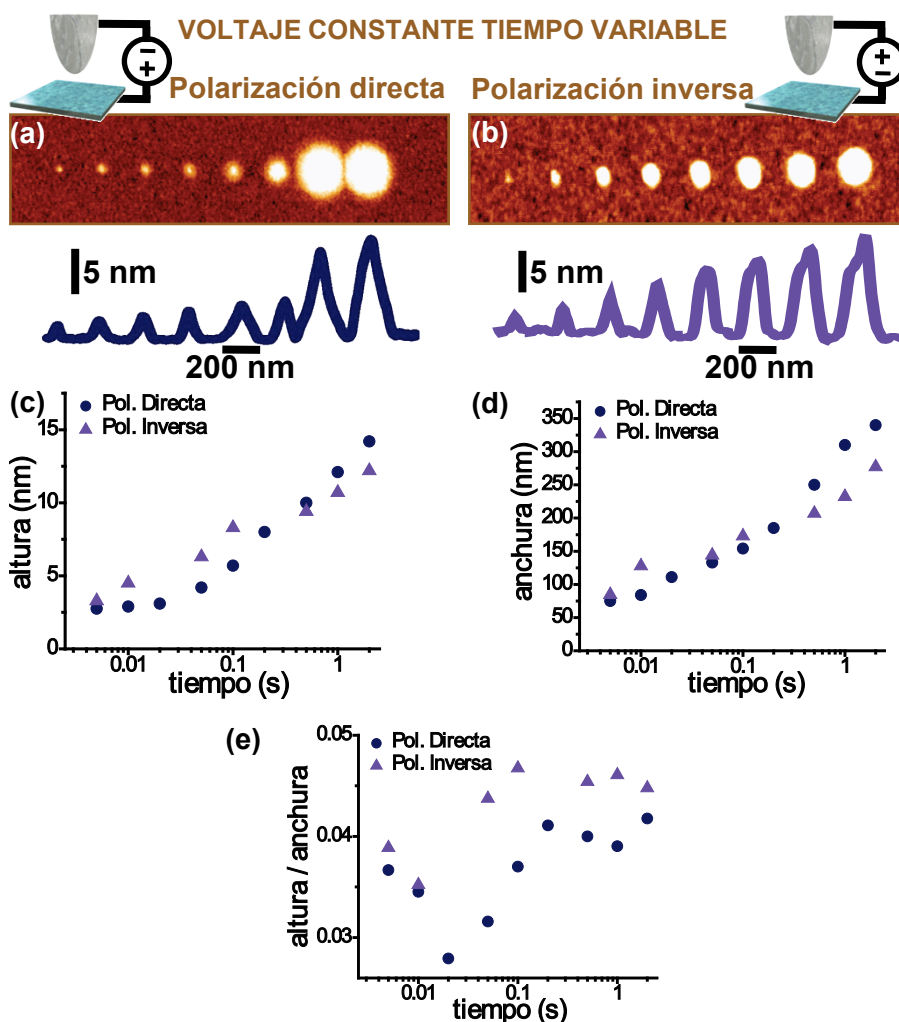


Figura 2.20: Cinéticas de la reacción de ruptura de CO_2 mediante la aplicación de pulsos de voltaje de intensidad constante y duración variable para diferentes polaridades.

(a) Imagen AFM y perfil de una serie de nanoestructuras fabricadas en el modo de no-contacto aplicando pulsos de voltaje de 21 V y duraciones de: 1 ms, 2 ms, 5 ms, 10 ms, 20 ms, 50 ms, 100 ms, 200 ms, 500 ms y 1 s (de izquierda a derecha).

(b) Imagen AFM y perfil de una serie de motivos fabricados en el modo de no-contacto mediante la aplicación de pulsos de voltaje de -21 V y duraciones de: 1 ms, 5 ms, 10 ms, 50 ms, 100 ms, 500 ms, 1 s y 2 s (de izquierda a derecha).

(c) Representación semilogarítmica de la altura de los motivos fabricados en función de la duración de los pulsos de voltaje.

(d) Representación semilogarítmica de la anchura de las nanoestructuras en función del tiempo de fabricación.

(e) Representación semilogarítmica de la relación de aspecto de las nanoestructuras fabricadas en función del tiempo.

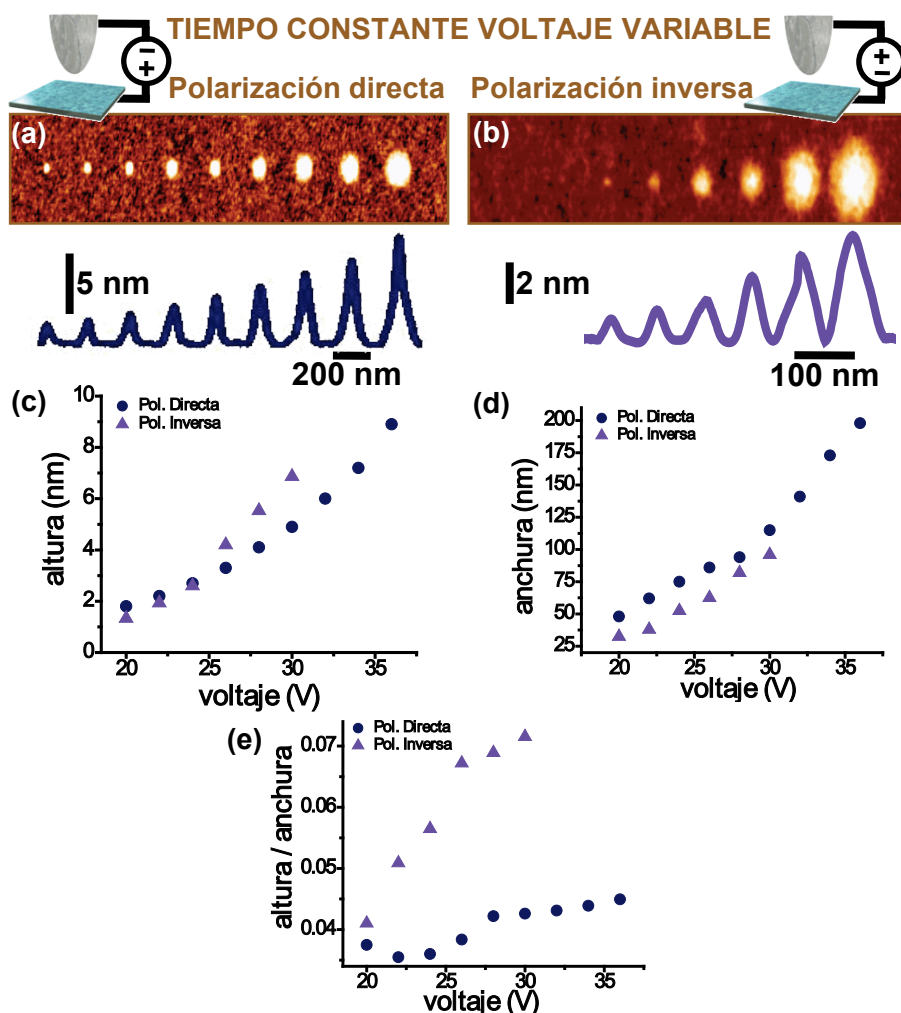


Figura 2.21: Cinéticas de la reacción de ruptura de CO_2 mediante la aplicación de pulsos de voltaje de duración constante e intensidad variable para diferentes polaridades.

(a) Imagen AFM y perfil de una serie de estructuras fabricadas en el modo de no-contacto aplicando pulsos de voltaje de 0,1 ms duración y unas intensidades de voltaje de: 20 V, 22 V, 24 V, 26 V, 28 V, 30 V, 32 V, 34 V y 36 V (de izquierda a derecha).

(b) Imagen AFM y perfil de una serie de motivos fabricados en el modo de no-contacto mediante la aplicación de pulsos de voltaje de 1 ms de duración y unas intensidades de voltaje de: -20 V, -22 V, -24 V, -26 V, -28 V y -30 V (de izquierda a derecha).

(c) Representación semilogarítmica de la altura de los motivos fabricados en función del voltaje aplicado en los pulsos.

(d) Representación semilogarítmica de la anchura de las nanoestructuras en función de la intensidad de los pulsos con que se realizó la fabricación.

(e) Representación semilogarítmica de la relación de aspecto de las nanoestructuras en función del voltaje aplicado para su fabricación.

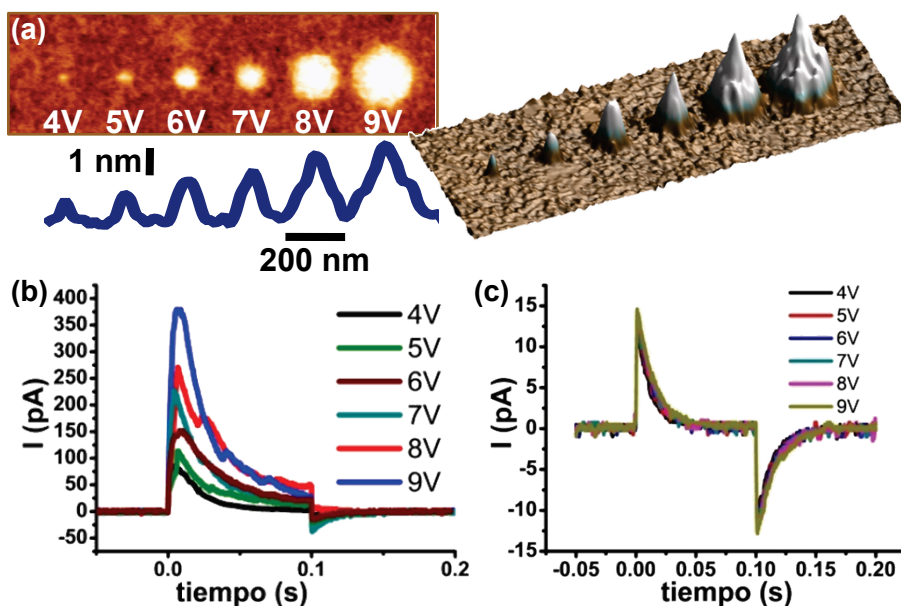


Figura 2.22: Gráficos de la corriente medida en la formación de motivos mediante la ruptura molecular del CO_2 con el AFM.

- (a) Nanoestructuras fabricadas en modo contacto mediante la aplicación de pulsos de voltaje de diferentes intensidades y 100 ms de duración.
- (b) Intensidad de corriente que originó la formación de las nanoestructuras.
- (c) Intensidad de corriente al aplicar los pulsos de voltaje en ausencia de CO_2 , no realizándose ningún motivo.

que ocasiona la polarización de la muestra sobre la sonda de corriente situada en la punta del microscopio.

La figura 2.23 muestra los distintos tamaños obtenidos en función del voltaje aplicado a la muestra. Se observa que aunque la saturación de la reacción acontece en los primeros 25 ms los motivos crecen en tamaño a medida que se aumenta el voltaje de los pulsos aplicados ya que la corriente total transferida entre punta y muestra aumenta también. Si se integra la corriente obtenida y se descuenta la contribución falaz del efecto antena sobre la sonda del picoamperímetro puede calcularse la carga total que se transfiere durante la reacción. Esta carga es la principal responsable del tamaño adquirido por las nanoestructuras [21].

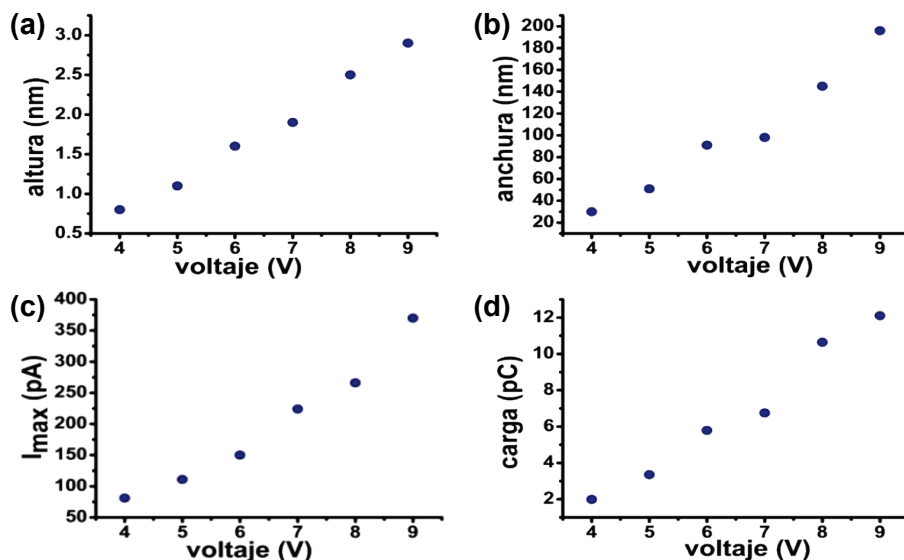


Figura 2.23: Relación entre la intensidad de corriente registrada en la reacción y el tamaño de las estructuras fabricadas.

(a) y (b) Representación de las alturas y anchuras de los motivos fabricados en función de la intensidad del pulso de voltaje aplicado.

(c) Intensidad máxima alcanzada en la formación de nanoestructuras por descomposición de CO_2 para las distintas intensidades de voltaje aplicadas.

(d) Carga total transferida al sustrato en el transcurso de la formación de cada uno de los motivos.

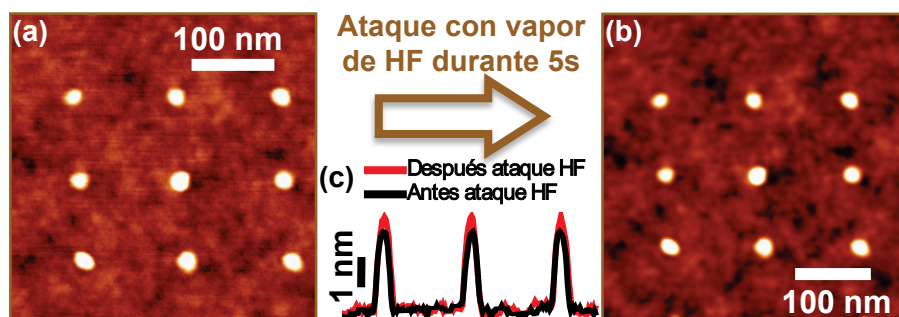


Figura 2.24: Resistencia al ataque químico con HF de las nanoestructuras fabricadas por descomposición del CO_2 a campos eléctricos elevados.

- (a) Matriz de puntos 3×3 fabricada con pulsos de voltaje de 30 V de intensidad y 1 ms de duración.
- (b) Matriz de puntos tras un ataque químico con vapores de HF durante 5 s.
- (c) Perfiles a lo largo de la dirección que une los centros de la última línea de puntos antes y después del ataque.

2.3.2.3. Estudio de la naturaleza química de las nanoestructuras fabricadas con CO_2

Se ha sometido a estudio la composición de la química de las nanoestructuras fabricadas mediante la aplicación de campos eléctricos elevados en atmósfera de CO_2 . En primer lugar se estudiará si los motivos contienen una proporción importante de oxígeno mediante un ataque químico con HF.

Estudio de la resistencia de los motivos ante el ataque químico con HF

La figura 2.24 muestra cómo las nanoestructuras fabricadas en atmósfera de CO_2 pueden soportar un ataque químico con vapores de HF lo que demuestra que los motivos fabricados no contienen óxidos en su interior.

Estas nanoestructuras, al igual que las fabricadas con octano, pueden ser utilizadas como máscaras químicas frente a un ataque ácido.

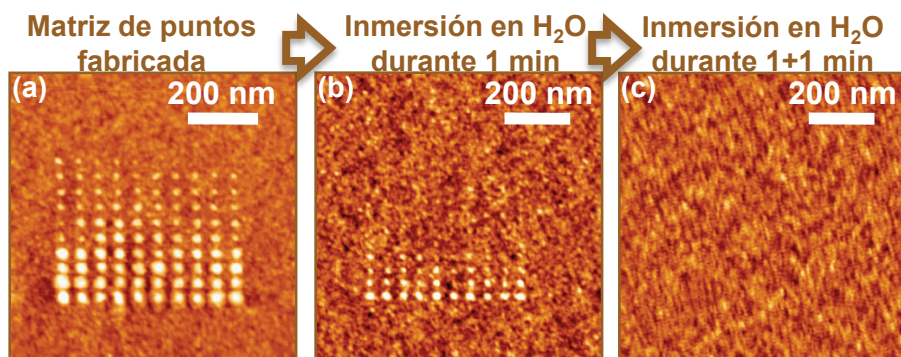


Figura 2.25: Solubilidad de las nanoestructuras fabricadas en atmósfera de CO_2 .

(a) Matriz de puntos fabricada en modo contacto con pulsos de 10s de duración y una intensidad constante en cada línea de 2V, 2.5V, 3V, 3.5V, 4V, 4.5V, 5V, 5.5V, 6V y 6.5V de arriba a abajo.

(b) Disolución parcial de la matriz mostrada en (a) tras su inmersión en agua desionizada durante 1min.

(c) Disolución total de las nanoestructuras mostradas en (a) tras su inmersión en agua desionizada durante 2 min.

Estudio de la solubilidad de los motivos

El CO_2 en estado gaseoso tiene una alta solubilidad en agua (88 ml por cada 100 ml a 20°) [40]. Las nanoestructuras formadas por la descomposición del CO_2 gas podrían heredar dicho comportamiento. Para comprobarlo se ha fabricado una matriz de nanoestructuras fabricadas con distintos tamaños con el objetivo de comprobar su solubilidad en el agua. La figura 2.25 muestra el estado de la matriz de nanoestructuras fabricadas con CO_2 tras mantenerla 1 min (figura 2.25 b) y 2 min (figura 2.25 c) en el fondo de un vaso de precipitados lleno de agua desionizada. Se observa cómo los motivos fabricados son solubles y cómo el tiempo que necesitan para disolverse depende únicamente del tamaño original del motivo.

La solubilidad de los motivos permite el uso de este tipo de este tipo de litografía para la fabricación de máscaras químicas. En la actualidad ha habido un gran desarrollo de materiales que actúan como máscaras solubles en agua [41, 42, 43]. Estas máscaras pueden proteger una zona

de un dispositivo de un ataque químico con HF y tienen como principal ventaja el poder ser eliminadas con un simple enjuague con agua.

Estudio mediante XPS de la composición química de las nanoestructuras fabricadas por descomposición de moléculas de CO₂

La composición química de las estructuras fabricadas en atmósfera de CO₂ se ha caracterizado mediante XPS. Los resultados de esta técnica se resumen en la figura 2.26. En dicha figura puede verse cómo la muestra nanolitografiada sólo difiere de la muestra de silicio limpio empleada como referencia en los picos *O* 1s y *C* 1s, que provendrán de la composición de las nanoestructuras. La deconvolución del pico *O* 1s mostrada en la figura 2.26 b muestra cómo la presencia de oxígeno en la muestra nanolitografiada se debe fundamentalmente a la presencia del óxido de silicio nativo sobre la superficie de la muestra y, en menor medida, a la presencia de enlaces *O* – *C* que provienen de la inevitable contaminación orgánica de la muestra. La deconvolución del pico *C* 1s (figura 2.26 c) muestra cómo las nanoestructuras están formadas por enlaces *C* – *C* y *C* – *H* lo que explica la resistencia de los motivos ante el ataque químico con vapores de HF.

2.4 Conclusiones

Se ha desarrollado un proceso altamente reproducible para formación y manipulación de meniscos líquidos de fluidos orgánicos como 1-octeno y octano. Estos meniscos han sido usados para confinar reacciones químicas con el objeto de fabricar estructuras de tamaño nanométrico. Se han obtenido dos resultados principales:

1. El ritmo de crecimiento de las estructuras fabricadas es altamente dependiente de la composición del fluido orgánico empleado. En medios de octano se propone que la formación de las nanoestructu-

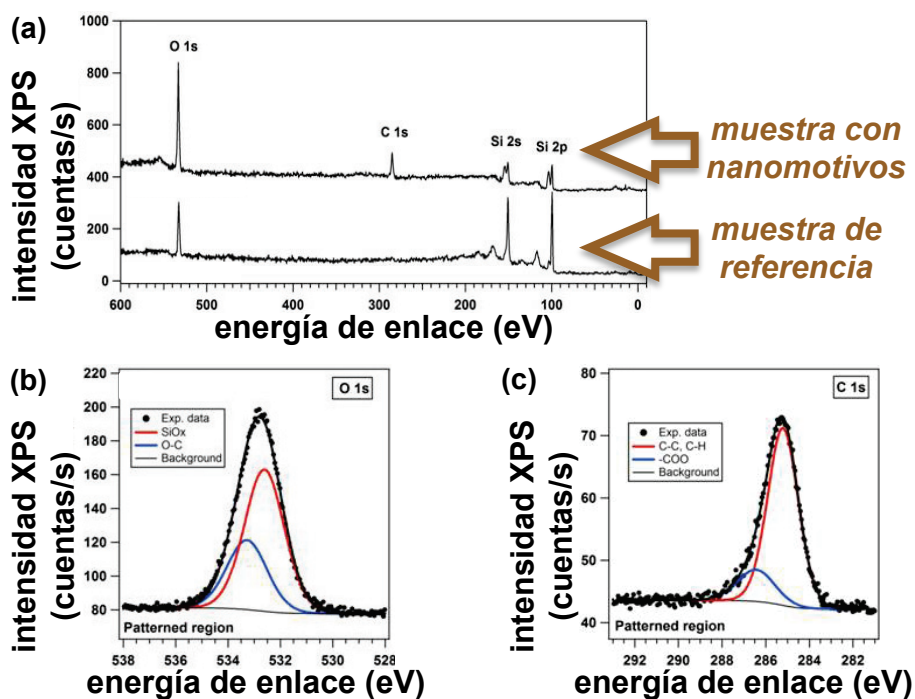


Figura 2.26: Análisis XPS de las nanoestructuras generadas por la ruptura de CO_2 mediante la aplicación de campos eléctricos elevados.

(a) Espectro XPS completo de una muestra de silicio cubierta de nanoestructuras fabricadas en atmósfera de CO_2 y de la muestra de silicio limpio que se tomó como referencia.

(b) Deconvolución de las diferentes componentes del pico $\text{O } 1s$.

(c) Deconvolución de las señales que componen el pico $\text{C } 1s$.

ras por campo inducido requiere de la condensación y la polimerización de las cadenas de carbono. En atmósfera de 1-octeno se sugiere un proceso electroquímico tras las similitudes observadas al comparar sus curvas cinéticas con las obtenidas para la oxidación local.

2. Se confirma que la nanolitografía de microscopía de fuerzas basada en la activación de reacciones químicas mediante la inducción de campo es un proceso general aplicable tanto a fases líquidas como vapor, fluidos polares o no polares. Este método permite producir en la misma muestra una variedad de nanoestructuras de diferente composición química con el tamaño que se desee en la región de la muestra donde sea preciso. Esta nanolitografía puede realizarse operando tanto en regímenes de contacto como de no contacto.

En el caso de trabajar en atmósfera de octano, se ha demostrado cómo el campo eléctrico aplicado induce la formación de estructuras orgánicas cuyos tamaños pueden controlarse fácilmente. Llevando al límite dicho control en el tamaño de las nanoestructuras depositadas se ha podido fabricar motivos con la menor periodicidad jamás antes conseguida en condiciones ambiente (6,2 nm). La periodicidad de dicho diseño queda muy cerca de los límites teóricos para la fabricación de motivos periódicos en condiciones ambiente ($\sim 2 - 3$ nm). Estos motivos pueden ser usados como máscara ante ataques químicos con HF.

Este tipo de litografía puede aplicarse también en el seno de gases apolares como CO₂ donde la descomposición de las moléculas en la interfase punta-muestra ocurre sin que sea necesaria la formación de un menisco líquido. Al igual que las estructuras orgánicas fabricadas con octano, los motivos realizados en atmósfera de CO₂ aguantan ataques químicos con HF y, además, permiten su completa eliminación de la superficie en que se fabricaron mediante su disolución en agua.

La implementación de este proceso de nanofabricación empleando un sello conductor permite la nanofabricación en paralelo de nanoestructuras sobre áreas de cm² en tiempos de 1 min.

2.5

Perspectivas y trabajo futuro

Como se ha demostrado a lo largo de este capítulo, la fabricación de nanoestructuras mediante el confinamiento de un elevado campo eléctrico con el microscopio de fuerzas es una importante herramienta para la investigación de las reacciones electroquímicas en la nanoescala. Por lo tanto, una aplicación inmediata para esta técnica sería el análisis a nanoescala de determinados procesos químicos que pueden forzarse mediante la energía cedida por un potente campo eléctrico.

Al igual que, en atmósfera de octano, han podido fabricarse nanoestructuras de polímero resistente a ataques ácidos, sería posible la fabricación de nanoestructuras con nuevos materiales trabajando en diferentes atmósferas. Las propiedades físicas de estas nuevas nanoestructuras podrían tener importantes aplicaciones en nanoelectrónica (como máscaras frente a diversos ataques químicos) o la bioquímica (como centros de anclaje molecular).

Aunque se ha alcanzado una altísima resolución en la fabricación de nanoestructuras (periodicidades de 6 nm) sería de gran interés estudiar el proceso de nanofabricación mediante otros compuestos orgánicos a fin de acercar la resolución de la técnica a su límite teórico (~ 3 nm). Para esta mejora de la resolución sería conveniente cambiar la configuración del microscopio, de manera que se pudiera controlar la duración de la reacción en función de la intensidad de corriente que fluye desde la punta a la muestra.

Referencias

- [1] Cappella, B. and Bonaccorso, E. *Nanotechnology* **18**(15), 155307–155600 (2007).
- [2] Xie, X., Chung, H., Sow, C., and Wee, A. *Materials Science & Engineering R* **54**(1-2), 1–48 (2006).
- [3] Reagan, M., Kashyn, D., Juhl, S., Vaia, R., and Lyuksyutov, S. *Applied Physics Letters* **93**, 033109 (2008).
- [4] Martinez, R., Losilla, N., Martinez, J., Tello, M., and Garcia, R. *Nanotechnology* **18**(8), 84021 (2007).
- [5] Weng, L., Zhang, L., Chen, Y., and Rokhinson, L. *Applied Physics Letters* **93**, 093107 (2008).
- [6] Cambel, V., Martaus, J., Šoltys, J., Kúdela, R., and Gregušová, D. *Ultramicroscopy* **108**(10), 1021–1024 (2008).
- [7] Červenka, J., Kalousek, R., Bartošík, M., Škoda, D., Tomanec, O., and Šikola, T. *Applied Surface Science* **253**(5), 2373–2378 (2006).
- [8] Hiramoto, T., Saitoh, M., and Tsutsui, G. *IBM Journal of Research and Development* **50**(4-5), 411–418 (2006).
- [9] Avouris, P., Hertel, T., and Martel, R. *Applied Physics Letters* **71**, 285 (1997).
- [10] Garcia, R., Calleja, M., and Perez-Murano, F. *Applied Physics Letters* **72**, 2295 (1998).
- [11] Calleja, M. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **76**, 3427 (2000).
- [12] Cavallini, M., Mei, P., Biscarini, F., and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **83**, 5286 (2003).

- [13] Martinez, J., Losilla, N., Biscarini, F., Schmidt, G., Borzenko, T., Molenkamp, L., and Garcia, R. *Review of Scientific Instruments* **77**, 086106 (2006).
- [14] Tello, M. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **83**, 2339 (2003).
- [15] Tello, M. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **79**, 424 (2001).
- [16] Lercel, M., Craighead, H., Parikh, A., Seshadri, K., and Allara, D. *Applied Physics Letters* **68**, 1504 (1996).
- [17] Park, S., Soh, H., Quate, C., and Park, S. *Applied Physics Letters* **67**, 2415 (1995).
- [18] Calleja, M., Anguita, J., Garcia, R., Birkelund, K., Perez-Murano, F., and Dagata, J. *Nanotechnology* **10**(1), 34–38 (1999).
- [19] Garcia-Martin, A. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **88**, 123115 (2006).
- [20] Martinez, R. and Garcia, R. *Nano Letters* **5**(6), 1161–1164 (2005).
- [21] Dagata, J., Inoue, T., Itoh, J., Matsumoto, K., and Yokoyama, H. *Journal of Applied Physics* **84**, 6891 (1998).
- [22] Calleja, M., Tello, M., and Garcia, R. *Journal of Applied Physics* **92**, 5539 (2002).
- [23] Dagata, J., Perez-Murano, F., Martin, C., Kuramochi, H., and Yokoyama, H. *Journal of Applied Physics* **96**, 2386 (2004).
- [24] Kuramochi, H., Ando, K., Tokizaki, T., and Yokoyama, H. *Applied Physics Letters* **84**, 4005 (2004).
- [25] Buzio, R., Toma, A., Chincarini, A., de Mongeot, F., Boragno, C., and Valbusa, U. *Surface Science* **601**(13), 2735–2739 (2007).
- [26] Hofmann, S. and Sanz, J. *J. Trace Microprobe Tech.* **1**(3).
- [27] Briggs, D. (1998).

- [28] Li, B., Tamada, M., Koshikawa, H., Kimura, Y., Suwa, T., and Seguchi, T. *Polymer* **41**(19), 7043–7049 (2000).
- [29] Liu, J., Von Ehr, J., Baur, C., Stallcup, R., Randall, J., and Bray, K. *Applied Physics Letters* **84**, 1359 (2004).
- [30] Vieu, C., Carcenac, F., Pepin, A., Chen, Y., Mejias, M., Lebib, A., Manin-Ferlazzo, L., Couraud, L., and Launois, H. *Applied Surface Science* **164**(1-4), 111–117 (2000).
- [31] Austin, M., Zhang, W., Ge, H., Wasserman, D., Lyon, S., and Chou, S. *Nanotechnology* **16**(8), 1058–1061 (2005).
- [32] Shin, H., Hong, S., Moon, J., and Jeon, J. *Ultramicroscopy* **91**(1), 103–110 (2002).
- [33] Choi, S., Yoo, P., Baek, S., Kim, T., and Lee, H. *Journal of the American Chemical Society* **126**(25), 7744–7745 (2004).
- [34] van Dorp, W., van Someren, B., Hagen, C., Kruit, P., and Crozier, P. *Nano Letters* **5**(7), 1303–1308 (2005).
- [35] Solak, H., Ekinici, Y., Käser, P., and Park, S. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **25**, 91 (2007).
- [36] Austin, M., Ge, H., Wu, W., Li, M., Yu, Z., Wasserman, D., Lyon, S., and Chou, S. *Applied Physics Letters* **84**, 5299 (2004).
- [37] Liu, Z., Wei, Q., and Zhang, X. *Nano Letters* **5**(5), 957–962 (2005).
- [38] Kinser, C., Schmitz, M., and Hersam, M. *Nano Letters* **5**(1), 91–95 (2005).
- [39] Suez, I., Backer, S., and Frechet, J. *Nano Lett* **5**(2), 321–324 (2005).
- [40] Duan, Z. and Sun, R. *Chemical Geology* **193**(3-4), 257–271 (2003).
- [41] Kuemmel, M., Boissière, C., Nicole, L., Laberty-Robert, C., Sanchez, C., and Grosso, D. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **48**(1), 102–112 (2008).

- [42] Shan, J. and Tenhu, H. *Chemical Communications* **2007**(44), 4580–4598 (2007).
- [43] Bretagnol, F., Valsesia, A., Ceccone, G., Colpo, P., Gilliland, D., Ceriotti, L., Hasiwa, M., and Rossi, F. *Plasma Processes and Polymers* **3** (2006).
- [44] Udpa, L., Ayres, V., Fan, Y., Chen, Q., and Kumar, S. *IEEE Signal Processing Magazine* **23**(3), 73–83 (2006).
- [45] Wong, C., West, P., Olson, K., Mecartney, M., and Starostina, N. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **59**(1), 12–16 (2007).
- [46] Martinez, R. and Garcia, R. *Nano Letters* **5**(6), 1161–1164 (2005).
- [47] de Abril, O., Gundel, A., Maroun, F., Allongue, P., and Schuster, R. *Nanotechnology* **19**(32), 325301–325301 (2008).
- [48] Tello, M., Garcia, R., Martin-Gago, J. A., Martinez, N. F., Martin-Gonzalez, M. S., Aballe, L., Baranov, A., and Gregoratti, L. *Advanced Materials* **17**(12), 1480–1483 (2005).

3

Posicionamiento de imanes unimoleculares sobre motivos de SiO_2 con precisión nanométrica

"En el fondo, los científicos somos gente con suerte: podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida".

Lee Smolin (1955-?)

EL elemento de memoria más pequeño que puede crearse con la tecnología actual viene limitado por el tamaño superparamagnético (entre 1 y 10 nm). Sin embargo, trabajando a temperaturas más bajas, gracias a ciertos efectos cuánticos, pueden llegar a utilizarse partículas más pequeñas, lo que hace que los imanes unimoleculares sean buenos candidatos para la construcción de ordenadores cuánticos. No obstante esta aplicación, de gran interés tecnológico, está supeditada a la construcción de dispositivos que permitan unir el mundo nanoscópico de los imanes moleculares con el macroscópico de los dispositivos de almacenaje de información.

Este capítulo se presenta un método para controlar con precisión nanométrica el posicionamiento de imanes unimoleculares sobre motivos de SiO_2 fabricados en sustratos de silicio. Este método combina la fabricación de motivos nanométricos mediante litografía por oxidación local con las interacciones electrostáticas existentes entre las moléculas imán, los motivos diseñados y el resto de la superficie. Por último, se analizará la estructura de las moléculas depositadas con el fin de comprobar que los imanes unimoleculares mantienen intactas sus propiedades físicas tras su posicionamiento.

3.1

Introducción

En 1993 el grupo del profesor D. Gatteschi descubrió que el complejo de 12 manganesos $Mn_{12}O_{12}(OOCCH_3)_{16}(H_2O)_4$, sintetizado por T. Lis 13 años antes [33], funcionaba como un imán nanoscópico [32], y se acuñó el nombre de imán unimolecular (single-molecule magnet, SMM). El comportamiento característico de los imanes unimoleculares (similar al de los superparamagnetos¹) se debe a su anisotropía magnética axial negativa, D , y a su elevado valor del espín fundamental, S . En ausencia de campo magnético externo aplicado, la anisotropía hace que los estados de espín del multiplete de espín fundamental de la macromolécula $|S, M_s\rangle$ se desdoblén [34]. Los estados M_s se degenerarán en sus dos componentes, $+M_s$ y $-M_s$. Entre ambas orientaciones del espín existirá una barrera de energía a superar.

Cuando se aplica un campo fuerte en la dirección del eje de anisotropía, el estado con $M_s = +S$ se estabilizará permitiendo que el espín S se oriente en la dirección del campo aplicado. Al anular el campo, la magnetización decaerá con el tiempo a medida que la energía de las moléculas ascienda debido a la absorción de energía vibracional. A temperaturas elevadas la energía vibracional será suficiente para que el complejo pase de un estado $M_s = +S$ a uno de $M_s = -S$ al invertir la dirección del campo, por lo que se observará un comportamiento paramagnético normal [11]. Sin embargo, cuando la temperatura es lo suficientemente baja (se alcanza la denominada temperatura de bloqueo, T_B), la relajación de la magnetización se hace lenta y, el espín se bloqueará ya que no podrá seguir los cambios del campo magnético externo.

¹El superparamagnetismo [12] es un comportamiento magnético con algunas características del ferromagnetismo [13] y otras del paramagnetismo [14]. Su origen se debe a partículas mesoscópicas, con interacciones ferromagnéticas lo bastante intensas en su interior como para lograr un ordenamiento magnético por debajo de cierta temperatura crítica T_C , pero con interacciones muy débiles entre ellas, con lo que el ordenamiento magnético no puede extenderse a todo el sistema. Así, se comportan como paramagnetos de momento magnético muy grande.

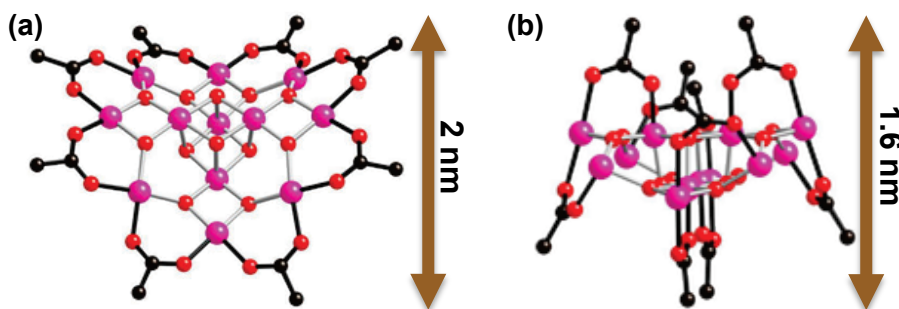


Figura 3.1: Dimensiones moleculares del derivado Mn_{12} -ace.

(a) Vista superior de la representación de la molécula de Mn_{12} -ace, donde se aprecia el núcleo de 4 Mn (IV) en forma de cubo. Esta unidad central se encuentra rodeada por 8 Mn (III) dispuestos en forma de anillo no coplanar.

(b) Vista lateral de la representación de la molécula. Por sus dimensiones, podemos predecir que los derivados de Mn_{12} aparecerán como discos lenticulares en las imágenes que se tomen mediante AFM.

3.1.1

Estructura y propiedades magnéticas de los imanes unimoleculares

3.1.1.1. Las moléculas de Mn_{12} -ace

La molécula $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$, comúnmente abreviada Mn_{12} -ace, fue el primer sistema en el que se midió experimentalmente el efecto túnel en la desmagnetización al apreciarse la aparición de escalones en las curvas de histéresis magnética [7]. Estos escalones se deben a las relajaciones rápidas de la magnetización que suceden al producirse las transiciones por efecto túnel.

La molécula de Mn_{12} tiene un núcleo Mn_4O_4 con estructura cúbica, rodeado de otros 8 Mn (III), que se hallan dispuestos en forma de anillo, 8 aniones oxo y 16 ligandos acetato completan la coordinación. La molécula tiene una forma lenticular [1]. La figura 3.1 muestra el modelo tridimensional de la molécula de Mn_{12} -ace y sus dimensiones características.

El Mn_{12} es un imán monomolecular con un espín total $S = 10$. Este valor no nulo del espín proviene del sumatorio de las contribuciones al espín de cada átomo de manganeso que constituye la molécula:

- Los cuatro Mn (IV) tienen una configuración electrónica d^3 , y, por tanto, aportan cada uno un $S = 3/2$. Se encuentran acoplados ferromagnéticamente entre sí, dando un $S = 6$ resultante.
- Los ocho Mn (III) tienen una configuración electrónica d^4 , y aportan cada uno un $S = 2$. Se encuentran acoplados ferromagnéticamente entre sí, dando un $S = 16$ resultante.

Como muestra la figura 3.2 la interacción antiferromagnética entre los dos grupos mencionados da lugar al estado fundamental $S = 10$. Este acoplamiento ferromagnético no tiene por que ser necesariamente fruto de una interacción ferromagnética, una fuerte interacción antiferromagnética entre los Mn (III) y los Mn (IV) llevaría al mismo resultado. La suma vectorial de estas anisotropías axiales llevará a un eje de fácil imanación para la molécula completa [4]. Al no tener interacciones espín-órbita de primer orden, el valor del parámetro g de Landé (efectivo) para todos estos iones es de aproximadamente 2.

Es posible la sustitución, por reacción química, de los ligandos acetato por carboxilatos con el mantenimiento de las propiedades magnéticas. De manera que a partir de la molécula de $\text{Mn}_{12}\text{-ace}$ podrán obtenerse distintos derivados moleculares que, además de comportarse como imanes moleculares, exhibirán otras propiedades de interés [35, 36, 37].

3.1.1.2. Las moléculas de $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$

Las moléculas de $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$ se obtienen a partir del $\text{Mn}_{12}\text{-ace}$ mediante la sustitución de los grupos acetato por el ligando betaína [9].

La molécula del nuevo derivado de Mn_{12} presenta la estructura común a todos los derivados de esta familia (ver figura 3.1). Esta formada por una estructura cúbica central (Mn_4O_4) rodeada por un anillo no coplanar

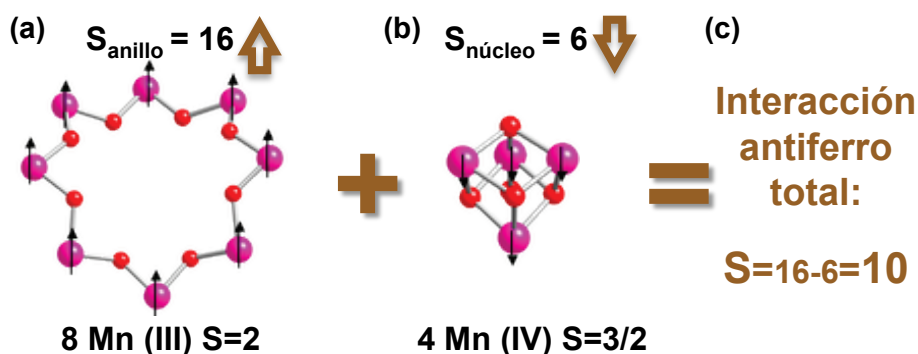


Figura 3.2: Explicación del comportamiento imán exhibido por los derivados de Mn_{12} .

(a) Contribución al espín correspondiente a la interacción de los 8 Mn (III) que forman un anillo entorno al núcleo de la molécula de Mn_{12} .

(b) Contribución al espín procedente del núcleo cúbico formado por 4 Mn (IV) en la molécula de Mn_{12} . Esta contribución al espín tiene una dirección opuesta a la del anillo exterior mostrado en (a).

(c) Sumatorio total de las interacciones antiferromagnéticas del núcleo de Mn (IV) y el anillo de Mn (III) que lo rodea. El espín total de esta molécula es $S = 10$, lo que justifica su comportamiento como imán unimolecular.

(Mn_8O_8). Ambas unidades se conectan mediante ocho aniones $\mu^3 - O^{2-}$ y completan la coordinación con dieciséis grupos $\eta^2 - \mu -$ carboxilato [2]. Esta similitud estructural permite que el Mn_{12} -bet posea unas propiedades magnéticas idénticas a las del Mn_{12} -ace. En el derivado Mn_{12} -bet cada uno de los ligandos betaína introducen una carga positiva debido a su grupo trimetilamonio, de manera que la molécula de Mn_{12} -bet presenta permanentemente una densidad de carga positiva en su superficie.

3.1.1.3. Histéresis magnética

Mediante la aplicación de un campo magnético externo y su barrido desde un sentido hasta su inverso sobre las moléculas de Mn_{12} se puede presenciar el fenómeno de histéresis magnética propio de los imanes unimoleculares (ver figura 3.3). En estos ciclos, una vez que se ha invertido el sentido de la magnetización, se aplica un campo externo inverso y se vuelve a medir la magnetización de las moléculas imán para calcular el campo coercitivo [8]. Este campo coercitivo indica el campo de sentido contrario que es necesario aplicar para anular el magnetismo remanente en las moléculas.

En ausencia de campo magnético externo y por debajo de la temperatura de Neel² el magnetismo remanente en las moléculas imán puede durar desde algunas horas hasta meses [5].

A diferencia de los ciclos de histéresis propios de los imanes tradicionales en el caso de los derivados de Mn_{12} la histéresis magnética presenta escalones de relajación rápida de la magnetización. Estos escalones se han justificado por las relajaciones rápidas de la magnetización al producirse las transiciones por efecto túnel.

²Temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnético en los materiales, pasando éstos a comportarse como materiales paramagnéticos. Es una propiedad específica de cada material.

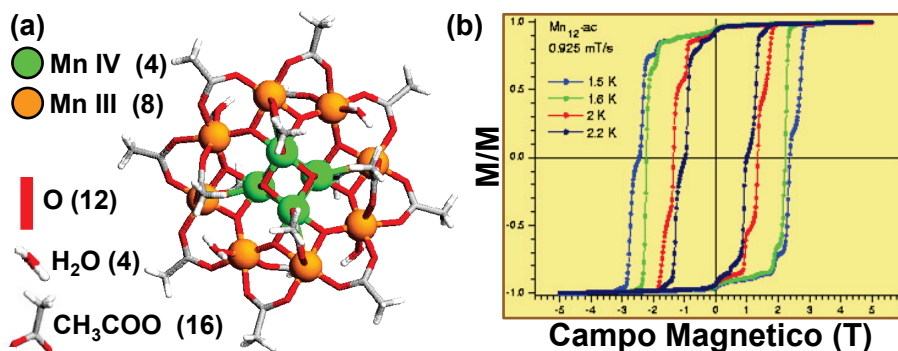


Figura 3.3: Composición de la molécula de Mn_{12} -ace y sus ciclos de histéresis magnética.

- (a) Esquema composicional de la molécula de Mn_{12} -ace.
 (b) Ciclos de histéresis magnética de la molécula Mn_{12} -ace a diferentes temperaturas. Cuanto más baja es la temperatura mayor es la histéresis magnética experimentada por estos imanes unimoleculares.

3.1.1.4. Efecto túnel cuántico en la magnetización

En 1996 Friedman y sus colaboradores encontraron que en el imán unimolecular $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ el cambio de la dirección de la magnetización podía ocurrir por un mecanismo de túnel cuántico asistido térmicamente [6]. Es decir, el cambio de magnetización podría tener lugar a través de la barrera de energía y no sólo al superarla por activación térmica [3]. No hay limitaciones teóricas que prohíban la observación de efectos cuánticos en partículas grandes, aunque la probabilidad de efecto túnel disminuye exponencialmente con la altura de la barrera de potencial y la masa de la partícula. La evidencia macroscópica de la existencia de este mecanismo de túnel cuántico, viene dada por los escalones que aparecen en el ciclo de histéresis magnético a intervalos regulares del campo externo (ver figura 3.3). Estos escalones se corresponden con un aumento en la velocidad de cambio de la magnetización que ocurre cuando dos niveles de M_S de signos opuestos (a diferentes lados de la barrera de potencial) coinciden en energía permitiendo el efecto túnel de la magnetización. El efecto túnel aparece cuando las funciones de onda de dos niveles M_S que tienen la misma energía se mezclan. Esto permite que las

moléculas puedan pasar de un lado a otro de la barrera de potencial sin que sea necesaria la absorción de energía vibracional para superarla.

3.1.2

Métodos de ordenamiento molecular

Los imanes unimoleculares presentan características que los convierten en idóneos componentes de sistemas complejos tales como dispositivos espintrónicos [10] o memorias magnéticas [30].

Para integrar los imanes unimoleculares como componentes de dispositivos funcionales es necesario controlar su organización sobre distintas superficies de interés. Un óptimo ordenamiento molecular debe cumplir los siguiente requisitos:

1. La organización molecular sobre la superficie debe realizarse con precisión nanométrica.
2. Las moléculas depositadas en un mismo dominio deben tener orientaciones predefinidas.
3. El número de agregados moleculares depositados debe ser prácticamente nulo.

Para ello se han seguido dos estrategias, cada una basada en el tipo de interacción de la molécula con el sustrato:

- *Mediante interacciones no covalentes:* Si se hace uso de las interacciones débiles.
- *Mediante interacciones covalentes:* Aprovechando el autoensamblaje mediante enlaces covalentes de las moléculas de Mn_{12} sobre determinadas superficies funcionalizadas.

3.1.2.1. Ordenamiento molecular mediante interacciones no covalentes

El grupo de Kim y colaboradores [48] fue pionero en el ordenamiento de imanes unimoleculares mediante interacciones no covalentes con el sustrato logrando la fabricación de patrones de Mn_{12} -ace empleando técnicas fotolitográficas. Este método de posicionamiento molecular fue mejorado por el grupo de F. Biscarini mediante técnicas de estampado asistido, consiguiendo posicionar agregados de $Mn_{12}-(p-fenilbenzoato)$ sobre sustratos de silicio a diferentes escalas [39, 40]. Las principales ventajas de este método son la alta precisión en el posicionamiento y su reducido coste. No obstante, el empleo de interacciones no covalentes conlleva la falta de orientación de las moléculas depositadas sobre la superficie y una inevitable formación de agregados [20, 25, 26].

3.1.2.2. Ordenamiento molecular mediante interacciones covalentes

La aproximación covalente aprovecha la capacidad de los derivados de Mn_{12} para intercambiar sus grupos ligando con diferentes superficies con el fin de dirigir su posicionamiento.

Las estrategias basadas en un intercambio durante la deposición requieren el uso de moléculas funcionalizadas con grupos thiol o silano capaces de formar monocapas con terminaciones carboxilato sobre sustratos como oro [22, 23, 24], silicio [27, 28], polímeros [29], o monocapas orgánicas [21]. Sobre dichas superficies se han depositado diferentes derivados de Mn_{12} -ace logrando la orientación de sus ejes axiales y una baja formación de agregados moleculares. La principal desventaja que presenta este tipo de deposición es que tan sólo permite la fabricación de monocapas de partículas que cubren toda la muestra lo que desaconseja su uso para la fabricación de dominios moleculares sobre regiones predefinidas.

3.2

Procedimiento experimental

3.2.1

Preparación de las disoluciones de Mn_{12}

En los experimentos detallados en este capítulo se han empleado los siguientes derivados de la molécula de Mn_{12} :

- Mn_{12} acetato (Mn_{12} -ace) $\Rightarrow Mn_{12}O_{12} (CH_3COO)_{16} (H_2O)_4$
- Mn_{12} betaína (Mn_{12} -bet) $\Rightarrow [Mn_{12}O_{12} (bet)_{16} (HOEt)_4]^{+14}$

Ambos derivados fueron sintetizados siguiendo procedimientos ya publicados [33, 49].

Los derivados de Mn_{12} fueron disueltos en acetonitrilo en concentración $1 \mu M$ a partir de las siguientes disoluciones:

- Disolución $0,1 \text{ mM}$ de Mn_{12} : $4 \text{ ml } CH_3CN + 1,9 \text{ mg } Mn_{12}\text{cristalino}$.
- Disolución $1 \mu M$ de Mn_{12} : $2 \text{ ml } CH_3CN + 20 \text{ ml disolución } 0,1 \text{ mM de } Mn_{12}$.

Los experimentos de deposición preferencial se realizaron depositando sobre diferentes substratos disoluciones $1 \mu M$ de Mn_{12} durante 1 min . Estas condiciones de deposición permiten contar fácilmente los derivados de Mn_{12} depositados sobre las distintas superficies con el fin de evidenciar si se produce una deposición preferencial.

Antes de realizar la deposición sobre los diferentes substratos las disoluciones de Mn_{12} eran sonicadas durante 10 min para minimizar la formación de agregados moleculares.

3.2.2

Protocolo de deposición de los derivados de Mn_{12}

El método utilizado para depositar el Mn_{12} sobre superficies limpias consiste en la aplicación de una gota de tamaño inferior a la muestra en la región de esta donde posteriormente se tomarán las medidas. La aplicación de la gota de disolución de Mn_{12} se realiza con la micropipeta, usando un vial nuevo para cada deposición. Durante el transcurso de la deposición la muestra se cubría con vaso de precipitados para evitar tanto su contaminación como evaporación. Finalizado el tiempo de deposición las muestras se enjuagaron bajo dos chorros de acetonitrilo de 5 ml cada uno aplicados con una jeringa. Por último, las muestras se secaron con nitrógeno seco. La elección del acetonitrilo como disolvente de los derivados de Mn_{12} se realizó tras verificar que éste se evaporaba de las superficies de silicio limpio sin dejar residuos.

3.2.3

Preparación de los substratos empleados

Los disolventes empleados en la limpieza y funcionalización de las muestras se obtuvieron de Sigma-Aldrich y fueron utilizados tal como se recibieron. Se empleó agua desionizada Milli-Q con una resistividad de $18,2 M\Omega \cdot cm$. Las muestras que se emplearon tanto en las pruebas de adhesión de los derivados de Mn_{12} como en los experimentos de deposición preferencial se prepararon como se detalla a continuación.

3.2.3.1. Superficies de silicio limpio

Como muestras se emplearon fragmentos cuadrados de aproximadamente $1 cm \times 1 cm$ procedentes de obleas de silicio (100) tipo p , con una resistividad ρ en el rango $10 - 12 \Omega \cdot cm$. Cada muestra se limpió mediante su exposición a ultrasonidos en el seno de tres disoluciones $H_2O_2 / NH_4OH / H_2O$ (1:1:2) durante 12 min en cada disolución. Posterior-

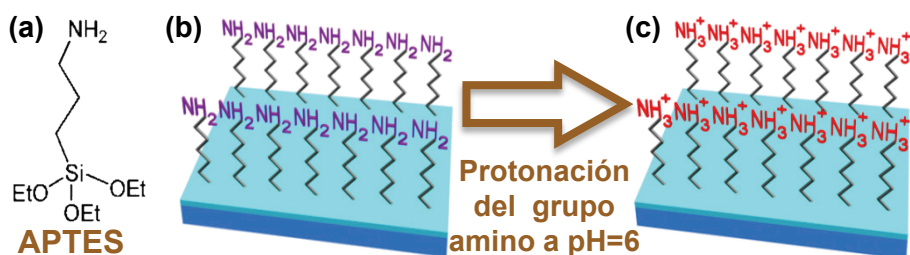


Figura 3.4: Funcionalización de superficies de silicio con grupos amino ($-\text{NH}_2$).

- (a) Molécula de APTES con que se realizó la funcionalización.
- (b) Superficie de silicio funcionalizada con grupos amino tras su inmersión en una disolución 1 mM durante 45 min.
- (c) Generación de una densidad de carga positiva en la superficies tras la protonación de los grupos amino.

mente, las muestras se enjuagaron mediante su exposición a ultrasonidos en agua durante 5 min. Por ultimo, las muestras se secaron con nitrógeno.

3.2.3.2. Superficies de silicio funcionalizadas con el grupo amino ($-\text{NH}_2$)

Con el objetivo de funcionalizar las superficies de silicio con grupos amino se recurrió a la formación sobre el silicio de una monocapa autoensamblada de APTES (3-aminopropyltriethoxysilane, adquirido a Sigma-Aldrich). Para ello, inmediatamente después de su limpieza, las superficies de silicio se sumergieron durante 45 min en una disolución 1 mM de APTES en etanol absoluto (11 μl de APTES en 50 ml de etanol) a temperatura ambiente.

Al finalizar el periodo de funcionalización las muestras se enjuagaron bajo un chorro de etanol y otro de agua ambos de 5 ml aplicados con una jeringa. Por último las superficies se secaron con nitrógeno seco. En la figura 3.4 puede verse un esquema de las superficies de silicio tras su funcionalización con APTES.

3.2.3.3. Fabricación de patrones de óxido de silicio sobre superficies funcionalizadas con el grupo amino mediante LON

Empleando el microscopio de fuerzas descrito en el apartado 2.2.1 se han aplicado pulsos de voltaje entre punta y muestra para lograr la formación de distintos patrones de óxido de silicio sobre los substratos empleados. El proceso de oxidación local en el modo de nocontacto se llevó a cabo a una humedad relativa controlada del 55 %. Pulsos de 30 V y una duración de 10 ms fueron necesarios para la fabricación de motivos de óxido sobre las superficies de silicio limpio [19]. Para el diseño de los patrones de óxido sobre las superficies de silicio funcionalizado con APTES se aplicaron pulsos de 24 V y una duración de 10 ms. Las micropalancas con las que se realizó la nanolitografía por oxidación local eran de silicio dopado n^+ (Nanosensors, Alemania) y tenían una constante de fuerza, k y una frecuencia de resonancia f_0 de 42 N/m y 320 kHz , respectivamente. Para la realización del procesamiento de las imágenes obtenidas por AFM se ha empleado el software *WSxM* [31] suministrado gratuitamente por la empresa Nanotec (www.nanotec.es).

3.2.3.4. Preparación de los substratos empleados en la deposición preferencial de Mn_{12} sobre superficies de cm^2

Para la fabricación de patrones de óxido sobre áreas de cm^2 se empleó la técnica de Litografía por Oxidación en Paralelo. Dicha técnica emplea un sello metalizado en vez de una punta de AFM como cátodo en la reacción de oxidación local. Para llevar a cabo la fabricación de motivos de óxido de silicio se utilizaron sellos de PDMS (polydimethylsiloxane) metalizados con 90 nm de oro sobre 10 nm de cromo [41]. El pulso de voltaje que optimizaba la replicación de los motivos del sello sobre la muestra en forma de patrones de óxido tenía una intensidad de 36 V y una duración de 1 min.

3.2.4

Caracterización del estado de las moléculas tras su deposición

Para verificar que la estructura de los derivados de Mn_{12} permanecía inalterada tras el proceso de deposición sobre las distintas superficies se emplearon las siguientes técnicas de caracterización:

3.2.4.1. Caracterización mediante Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X

La Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS) se llevó a cabo en CACTI (Universidad de Vigo) usando un analizador VG Escalab 250 iXL ESCA (VG Scientific) equipado con una fuente de radiación monocromática AlK_α como fuente de rayos X ($hm = 1486,92 \text{ eV}$, donde h es la constante de Planck). Los fotoelectrones emitidos por la muestra se detectaron a un ángulo de 90° respecto a la superficie de la muestra. Las medidas se tomaron en un analizador a energía constante (CAE) con una precisión de 100 eV para la captura de los espectros globales y una precisión de 20 eV para los espectros de alta resolución. La carga de referencia se tomó fijando la energía de ligadura del enlace $1s$ del carbono ($285,0 \text{ eV}$).

3.2.4.2. Caracterización mediante Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios por Tiempo de Vuelo

La Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios por Tiempo de Vuelo (ToF-SIMS) se llevó a cabo en CACTI (Universidad de Vigo) usando un analizador de superficies ToF-SIMS IV (Ion-ToF GmbH) a una presión de 10^{-10} mbar ($1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$) con una fuente de iones Ga^+ operando a 25 keV en el régimen de baja corriente ($0,5 \text{ pA}$). Con el haz de iones Ga^+ se efectuaron barridos superficies de $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ de la muestra manteniendo constante la dosis total de iones para cada análisis ($3 \cdot 10^{11} \text{ iones/cm}^2$).

3.3 Resultados

3.3.1

Desarrollo de un protocolo para la deposición preferencial de imanes moleculares sobre motivos de SiO_2

Se ha estudiado la densidad de derivados de Mn_{12} depositados sobre distintas superficies. El objetivo de este estudio es elaborar un protocolo que permita la deposición preferencial de estos imanes unimoleculares sobre lugares específicos del substrato. La deposición preferencial de los derivados de Mn_{12} se conseguirá gracias a las interacciones electrostáticas existentes entre las moléculas y las distintas superficies.

A continuación se comentarán los motivos por los que las diferentes superficies fueron escogidas para el estudio:

1. Silicio limpio: Las superficies de silicio (100) empleadas están cubiertas de una capa de óxido nativo de un espesor de unos 3 nm y un coarrugado de 1,2 nm [16]. Este óxido superficial y la presencia de grupos hidroxilo sobre la superficie [50] conferirán a estas superficies una leve densidad de carga negativa, que mantendría una interacción electrostática atractiva con el derivado policationico Mn_{12} -bet.
2. Silicio funcionalizado con grupos amino: Las terminaciones en grupos amino (NH_2) de las monocapas autoensambladas de moléculas de APTES sobre la superficie de óxido nativo de los substratos de silicio son fácilmente protonables. Gracias a la protonación de estas superficies las terminaciones NH_2 pasarán a ser NH_3^+ al ganar un protón procedente de un medio ligeramente ácido con el que entren en contacto. Estas superficies, tras su protonación por contacto con el agua a $\text{pH} = 6$, exhibirán una densidad de carga positiva. El derivado Mn_{12} -bet, también cargado positivamente, mantendrá una interacción electrostática repulsiva hacia este tipo de superficies.

3. Patrones de óxido de silicio fabricados mediante LON: Durante su formación, los óxidos fabricados mediante Nanolitografía por Oxidación Local almacenan carga eléctrica en su interior. Estas cargas, responsables de la saturación de la reacción de oxidación [38], interaccionarán electrostáticamente de manera atractiva con el Mn_{12} -bet.

El derivado Mn_{12} -ace es neutro, por lo que podrá ser utilizado como control para verificar que las interacciones entre el derivado Mn_{12} -bet y las distintas superficies se deben a interacciones meramente electrostáticas debido a la similitud estructural entre ambos derivados.

El resultado del estudio de la adhesión de los derivados Mn_{12} -ace y Mn_{12} -bet sobre las superficies mencionadas puede verse en la figura 3.5.

Examinando los resultados del estudio de deposición de derivados de Mn_{12} sobre las superficies de silicio limpio (figura 3.5 a) podemos concluir que, como se esperaba, la leve densidad de carga negativa de las superficies de silicio limpio provoca un valor en la densidad de moléculas depositadas de Mn_{12} -bet ligeramente superior al obtenido con el derivado Mn_{12} -ace. Según este estudio, los derivados policatiónicos Mn_{12} -bet mantienen una clara interacción atractiva con los patrones de SiO_2 al tiempo que son fuertemente repelidos de las superficies de silicio funcionalizadas con grupos amino. Dado que la densidad de moléculas del derivado neutro Mn_{12} -ace se mantiene aproximadamente constante sobre las distintas superficies estudiadas, las interacciones entre los derivados policatiónicos Mn_{12} -bet y las superficies pueden atribuirse a efectos electrostáticos. Puesto que el Mn_{12} -bet presenta interacciones tanto atractivas (con los patrones de SiO_2 fabricados con LON) como repulsivas (con las superficies funcionalizadas con APTES) este derivado será el idóneo para lograr la deposición controlada de imanes unimoleculares sobre regiones predefinidas de un sustrato.

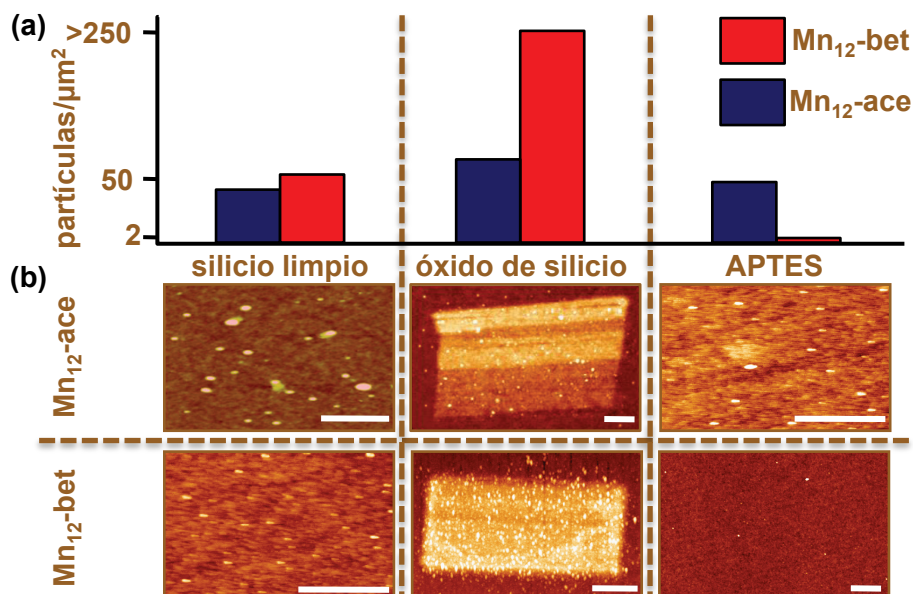


Figura 3.5: Estudio de la densidad de imanes moleculares depositados sobre las distintas superficies empleadas.

(a) Diagrama de barras con las densidades de moléculas depositadas en los distintos experimentos de deposición de derivados de Mn₁₂ sobre las diferentes superficies. Todas las deposiciones se realizaron con una concentración 1 μM y una duración de 1 min.

(b) Imágenes AFM de regiones representativas de los distintos sustratos empleados para los cálculos de las densidades de partículas depositadas mostradas en (a). Las escalas dibujadas indican una longitud de 100 nm.

3.3.2

Deposición preferencial de Mn₁₂-bet sobre franjas

Empleando la información obtenida a partir de los experimentos de adhesión de los derivados de Mn₁₂ sobre las distintas superficies se elaboró un proceso para la deposición preferencial del derivado Mn₁₂-bet sobre motivos de SiO₂ fabricados mediante LON. La figura 3.6 muestra esquemáticamente dicho proceso: Primero se toma como sustrato una superficie de silicio funcionalizada con APTES (figura 3.6 a). Sobre dicha superficie se formará un patrón de SiO₂ mediante LON (figura 3.6 b). Por último, se depositará sobre la superficie resultante una disolución 1 μ M de Mn₁₂-bet durante 1 min. Durante el tiempo que la gota de disolución está en contacto con la muestra las moléculas de la disolución serán atraídas electrostáticamente por el patrón de SiO₂ y serán repelidas por los grupos aminoprotonados del resto de la superficie. Como resultado, tras el enjuague de la muestra, los derivados de Mn₁₂-bet depositados sobre la monocapa de APTES serán eliminados quedando depositados únicamente sobre la región definida por el patrón de SiO₂.

Siguiendo los pasos descritos, se procedió a la deposición preferencial de los imanes unimoleculares Mn₁₂-bet sobre dos franjas de SiO₂. El resultado de la deposición preferencial puede verse en la figura 3.7, donde puede comprobarse cómo el procedimiento ideado permite la deposición de Mn₁₂-bet sobre las franjas de SiO₂ con una altísima preferencialidad.

Mientras que con el derivado Mn₁₂-ace no era posible lograr una preferencialidad en la deposición sobre las superficies estudiadas, el hecho de modificar sus radicales cambiándolos por grupos betaína nos permiten depositar estos imanes unimoleculares sobre motivos de SiO₂ con precisión nanométrica.

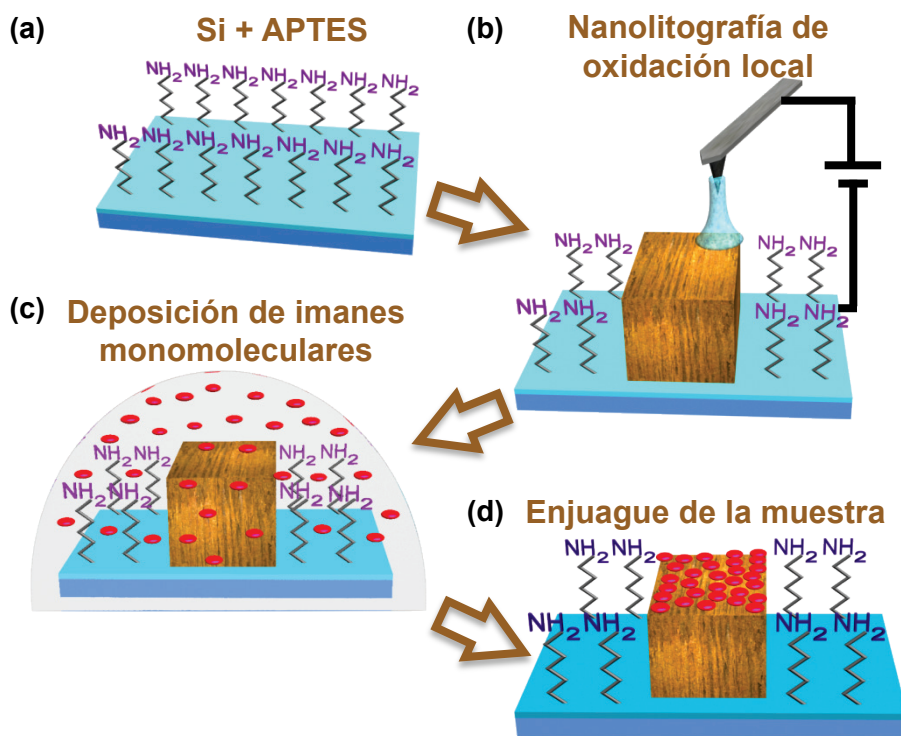


Figura 3.6: Esquema del procedimiento ideado para lograr el posicionamiento a nanoescala de imanes unimoleculares.

- (a) Funcionalización de un sustrato de silicio (100) con grupos amino.
- (b) Oxidación local de regiones nanométricas sobre la superficie funcionalizada.
- (c) Deposición de una gota macroscópica de disolución de Mn_{12} -bet (discos rojos) sobre el sustrato.
- (d) Las moléculas de Mn_{12} -bet quedan adheridas sólo sobre los motivos de SiO_2 tras el aclarado de la muestra.

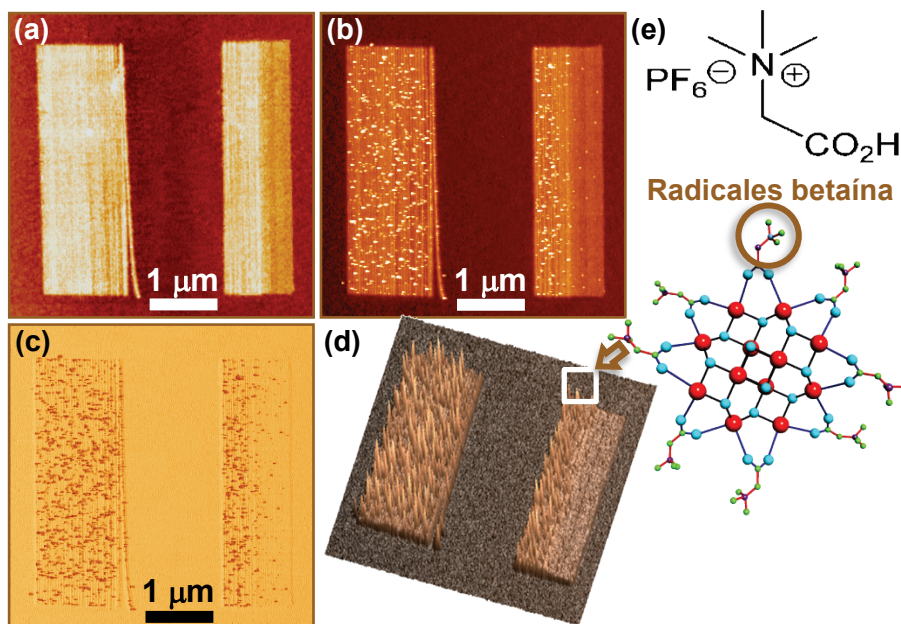


Figura 3.7: Motivos fabricados mediante oxidación local antes y después del posicionamiento a nanoescala de los imanes unimoleculares Mn₁₂-bet.

(a) Imagen AFM de dos franjas paralelas fabricadas mediante LON sobre una superficie de silicio con funcionalización amino.

(b) Imagen AFM de topografía, fase (c) y representación tridimensional (d) de las franjas mostradas en (a) tras la deposición durante 30 s de una gota de disolución 1 μ M y su posterior aclarado.

(b) Estructura de Lewis de los radicales betaína que permiten el posicionamiento con precisión nanométrica de los imanes unimoleculares Mn₁₂-bet.

3.3.3

Deposición preferencial de Mn_{12} -bet sobre puntos

Una vez comprobada la utilidad del método ideado para la deposición preferencial de derivados de Mn_{12} sobre motivos bidimensionales (franjas) se probará la potencia del método repitiendo el experimento sobre una matriz de nanoestructuras puntuales de SiO_2 . La Nanolitografía por Oxidación Local puede producir matrices de puntos con los que puede albergarse información a una densidad de 1 Terabit/pulgada [15]. La posibilidad de depositar imanes unimoleculares en estos motivos permitiría llevar el almacenamiento de información mediante dominios magnéticos hasta una resolución sin precedentes.

La figura 3.8 muestra la matriz de puntos 5×5 fabricada para contener los imanes unimoleculares. El diámetro medio de los puntos fabricados con AFM es de aproximadamente 80 nm, lo que permite tener una relación de aspecto lo suficientemente baja como para detectar los agregados moleculares que se depositen en el mismo. En la figura 3.8 b, se muestra la imagen de topografía de uno de los puntos de la matriz tras la deposición de Mn_{12} -bet 1 μM durante 1 min. Como puede verse, debido a su escaso diámetro en comparación con el punto, no es posible resolver topográficamente los imanes unimoleculares depositados en el punto. Para poder dilucidar si los patrones puntuales de SiO_2 fabricados mediante LON contienen agregados de imanes unimoleculares es preciso recurrir a imágenes de fase [18].

La figura 3.8 c muestra cómo la diferente naturaleza de los agregados de Mn_{12} depositados sobre el punto de óxido ocasiona un gran contraste entre ambos en las imágenes de fase. En dicha figura los agregados de Mn_{12} -bet aparecen como puntos negros en el interior de la nanoestructura puntual de SiO_2 .

La imagen de la topografía de una región de $40 \mu\text{m}^2$ alejada de la matriz de puntos sobre la que se ha realizado la deposición preferencial de Mn_{12} -bet se muestra en la figura 3.8 d, donde se aprecia cómo la gran preferencialidad en la deposición de los derivados policatiónicos de Mn_{12}

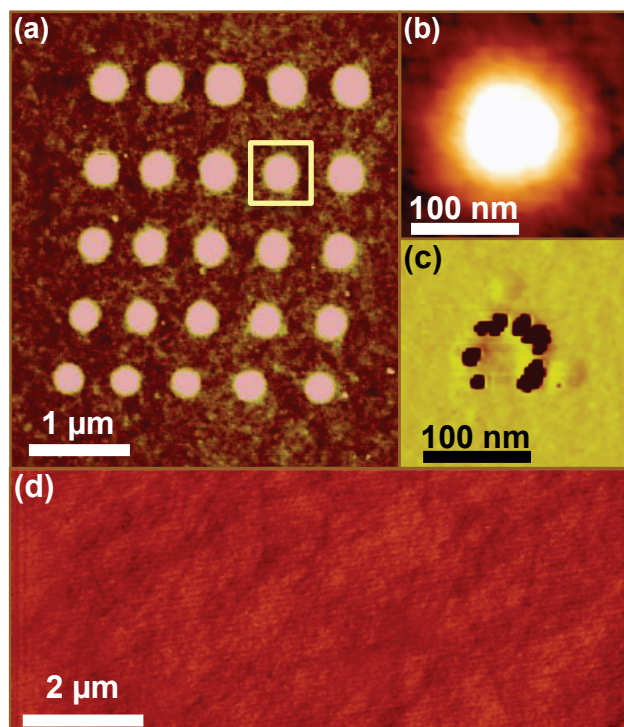


Figura 3.8: Posicionamiento de imanes unimoleculares con precisión nanométrica sobre una matriz de óxidos de silicio fabricada mediante LON.

- (a) Imagen AFM de la matriz de óxidos 5×5 fabricada mediante LON.
(b) Imagen AFM de topografía y fase (c) del motivo enmarcado en (a) tras la deposición preferencial de Mn_{12} -bet.
(d) Imagen de una región de $40 \mu\text{m}^2$ alejada $200 \mu\text{m}$ de los motivos mostrados en (a).

es motivada por la repulsión electrostática que estos derivados mantienen con la monocapa de APTES que cubre las regiones de la muestra fuera de los patrones diseñados con el AFM.

3.3.4

Deposición preferencial de Mn_{12} -bet sobre áreas de cm^2

Para aplicar el ordenamiento de imanes unimoleculares con precisión nanométrica a la fabricación de sistemas de almacenamiento de información es necesario lograr la deposición preferencial de las moléculas de Mn_{12} sobre superficies de cm^2 . Dado el carácter local del microscopio de fuerzas como herramienta de fabricación de motivos nanométricos para el posicionamiento de los imanes unimoleculares depositados será necesario reproducir los resultados obtenidos en el posicionamiento de los derivados Mn_{12} -bet empleando un sistema de modificación de superficies que permita, con gran eficiencia, la fabricación de patrones de SiO_2 sobre superficies de cm^2 .

Para elevar la escala a la que se aplica la oxidación local se han desarrollado técnicas como la Litografía por Oxidación en Paralelo (POL). En esta técnica, la punta del AFM se sustituye por un sello metalizado con los motivos que se desea transferir sobre el sustrato. Este sello se emplea como cátodo de la reacción de oxidación local permitiendo el confinamiento, entre sello y sustrato, de tantos meniscos líquidos como protrusiones tiene el sello al aplicar un pulso de voltaje entre ambos. Las reacciones de oxidación que se producen en cada menisco de agua formado durante el proceso permiten la transferencia de los motivos del sello sobre el sustrato en forma de patrones de óxido [42].

Tal como se hizo en el apartado 3.3.2 para lograr la deposición preferencial de Mn_{12} -bet la oxidación de los patrones de SiO_2 se ha realizado sobre una superficie funcionalizada con APTES. El marcado carácter hidrófilo de las superficies aminoprotonadas aumenta la eficiencia de la Oxidación en Paralelo al facilitar la formación de meniscos líquidos entre

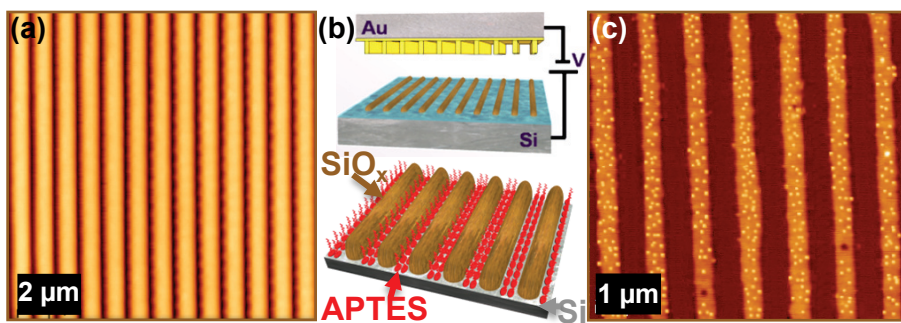


Figura 3.9: Procedimiento ideado para lograr el posicionamiento a nanoescala de imanes unimoleculares sobre áreas de cm^2 .

(a) Imagen AFM del sello de PDMS metalizado con que se realizó la nanofabricación en paralelo.

(b) Esquema del procedimiento seguido para la formación de los patrones de SiO_2 sobre una superficie de silicio con funcionalización amino.

(c) Imagen AFM del posicionamiento preferencial del $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$ sobre los motivos de SiO_2 fabricados.

los motivos del sello metalizado y la superficie a oxidar. La figura 3.9 b muestra el proceso seguido para reproducir el método de deposición preferencial de $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$ sobre superficies de cm^2 empleando la oxidación en paralelo en vez de la oxidación local con AFM.

La figura 3.9 c muestra los motivos de SiO_2 fabricados sobre una superficie aminoprotonada tras la deposición de una disolución $1\ \mu\text{M}$ de $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$ durante 1 min. Las moléculas de $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$ han sido depositadas únicamente sobre los motivos de óxido que cubrían la muestra a lo largo de una superficie de silicio con unas dimensiones de $1,5 \times 1,5\text{ cm}$. Comparando las figuras 3.9 a y 3.9 c, puede comprobarse cómo los motivos de SiO_2 transferidos a la muestra tienen la misma periodicidad del sello con que se realizó la oxidación local en paralelo.

3.3.5

Estudio de la dependencia en volumen de la deposición

Como se ha demostrado en el apartado 3.3.1, la adherencia de las moléculas de $\text{Mn}_{12}\text{-bet}$ sobre los motivos de óxido de silicio fabricados con el AFM es mucho mayor que la del $\text{Mn}_{12}\text{-ace}$. Debido a que la única

diferencia entre ambos derivados es la presencia de una densidad de carga positiva en el derivado Mn_{12} -bet queda justificado afirmar que la presencia de una interacción electrostática atractiva entre las cargas negativas atrapadas en el óxido de silicio y la carga positiva de las moléculas de Mn_{12} -bet es la causante de dicha preferencialidad en la deposición. Las cargas que quedan atrapadas en los motivos de óxido de silicio son proporcionales al volumen del mismo [17]. Dado que el método de Nanolitografía por Oxidación Local permite la fabricación controlada de motivos de óxido de silicio con diferentes espesores y alturas [43], puede verificarse cómo la densidad de moléculas de Mn_{12} -bet depositada puede ser controlada por la altura del motivo de óxido fabricado. Para demostrar esta afirmación se ha fabricado una franja con un perfil escalonado (ver figura 3.10) aplicando pulsos de voltaje con una intensidad de 30 V y una duración de 10 ms en la mitad izquierda de la franja y pulsos con una intensidad de 20 V y una duración de 10 ms en la mitad derecha. Tras la deposición de Mn_{12} -bet $1\text{ }\mu\text{M}$ durante 1 min se obtiene una densidad de moléculas depositadas no uniforme sobre la dicha franja de SiO_2 . La mitad de la franja con mayor altura (a la izquierda) alberga a más del 90 % de las moléculas depositadas sobre el patrón, mientras que la parte de la franja con una altura menor (a la derecha) contiene un número mucho más reducido de moléculas debido al menor número de cargas negativas atrapadas en el interior de dicha región.

3.3.6

Evolución temporal de la preferencialidad en el posicionamiento de las moléculas de Mn_{12} -bet

Se ha sometido a estudio la evolución temporal de la densidad de imanes unimoleculares depositados preferencialmente sobre una franja de SiO_2 . Para ello se ha fabricado, sobre una superficie de silicio funcionalizada con APTES un patrón de óxido de 500 nm de anchura y de 3,4 nm de altura. Sobre este sustrato se realizarán sucesivas deposiciones de Mn_{12} -bet $1\text{ }\mu\text{M}$ durante tiempos iguales de 1 min. Tras cada deposición se tomará una imagen AFM de la muestra con la finalidad de poder

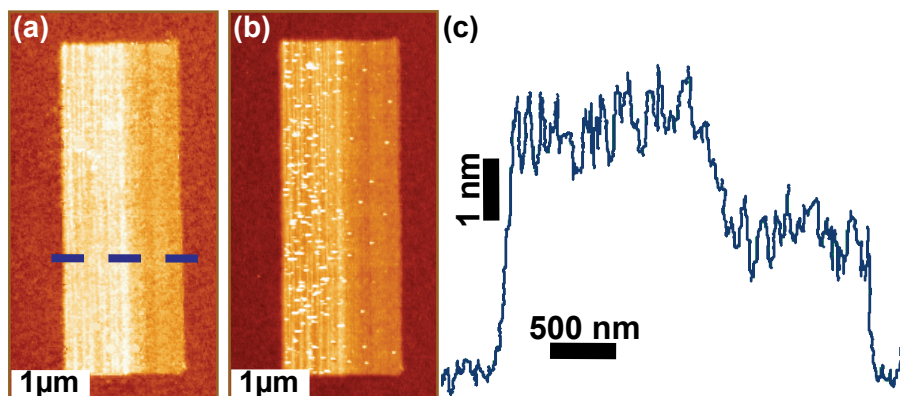


Figura 3.10: Dependencia de la deposición de imanes unimoleculares con la altura de los motivos de SiO_2 .

- (a) Imagen AFM de una franja de SiO_2 fabricada con una mayor altura en su mitad izquierda que en la derecha.
- (b) Imagen AFM de la franja escalonada tras la deposición de Mn_{12} -bet.
- (b) Perfil topográfico de la franja en la dirección señalada en (a).

comparar el número de partículas depositadas sobre el motivo a lo largo de las distintas deposiciones. El resultado de este estudio se muestra en la figura 3.11.

Tras la primera deposición (figura 3.11 b) se observa cómo todos los derivados de Mn_{12} quedan depositados en el interior del óxido espaciándose a lo largo del mismo. Después de realizar sobre el mismo sustrato una deposición con idénticas condiciones se observa cómo el número de derivados de Mn_{12} depositados en el interior del óxido se incrementa, al tiempo que comienzan a aparecer moléculas depositadas en el exterior de la franja. El esquema mostrado en la figura 3.11 f muestra la posición de los derivados Mn_{12} -bet depositados sobre el motivo de óxido en la primera y segunda deposición. Mientras que tras la primera deposición se observaban 28 moléculas depositadas sobre el patrón de óxido, el número asciende hasta 60 tras la segunda deposición. Las moléculas se van repartiendo de forma homogénea a lo largo del motivo de óxido a ocupar. Tras la última de las deposiciones, se alcanza un valor del recubrimiento del motivo del 70 % con una distancia media entre partículas de ~ 35 nm.

Comparando las imágenes AFM obtenidas tras cada deposición puede observarse cómo prácticamente todas las moléculas se mantienen ancladas a la superficie, lo que demuestra la fuerte atracción electrostática entre los derivados policatiónicos de Mn_{12} y la franja de SiO_2 . También puede observarse el aumento progresivo de las moléculas depositadas en el exterior del motivo de óxido con las sucesivas deposiciones de Mn_{12} -bet. Esta pérdida de preferencialidad es debida a la degradación de la superficie aminoprotonada a consecuencia de su repetida exposición al acetonitrilo de la disolución.

3.3.7

Caracterización del estado de las moléculas tras su deposición

Para comprobar la integridad de las moléculas de Mn_{12} -bet tras el proceso de deposición sobre las distintas superficies se recurrió al análisis espectroscópico de distintas muestras con Mn_{12} -bet depositado mediante Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS) y Espectroscopía de Masas por Tiempo de Vuelo de los Iones Secundarios (ToF-SIMS). Como muestra de referencia se tomó una muestra cristalina de Mn_{12} -bet. Las señales obtenidas de dicha muestra se relacionaron con las procedentes de una muestra de silicio limpio y otra de silicio funcionalizado con APTES sobre las que se ha depositado Mn_{12} -bet $1\ \mu\text{M}$ durante 10 min. Se escogió un tiempo de deposición 10 veces más largo que el empleado en los experimentos para asegurar por completo que los derivados de Mn_{12} no sufren ninguna deformación estructural que afecte a sus propiedades tanto en su disolución en acetonitrilo como al ser depositadas sobre las distintas superficies.

3.3.7.1. Análisis estructural mediante XPS

Para realizar el análisis XPS, las muestras se expusieron a una fuente monocromática de rayos X en el interior de una cámara de ultra alto

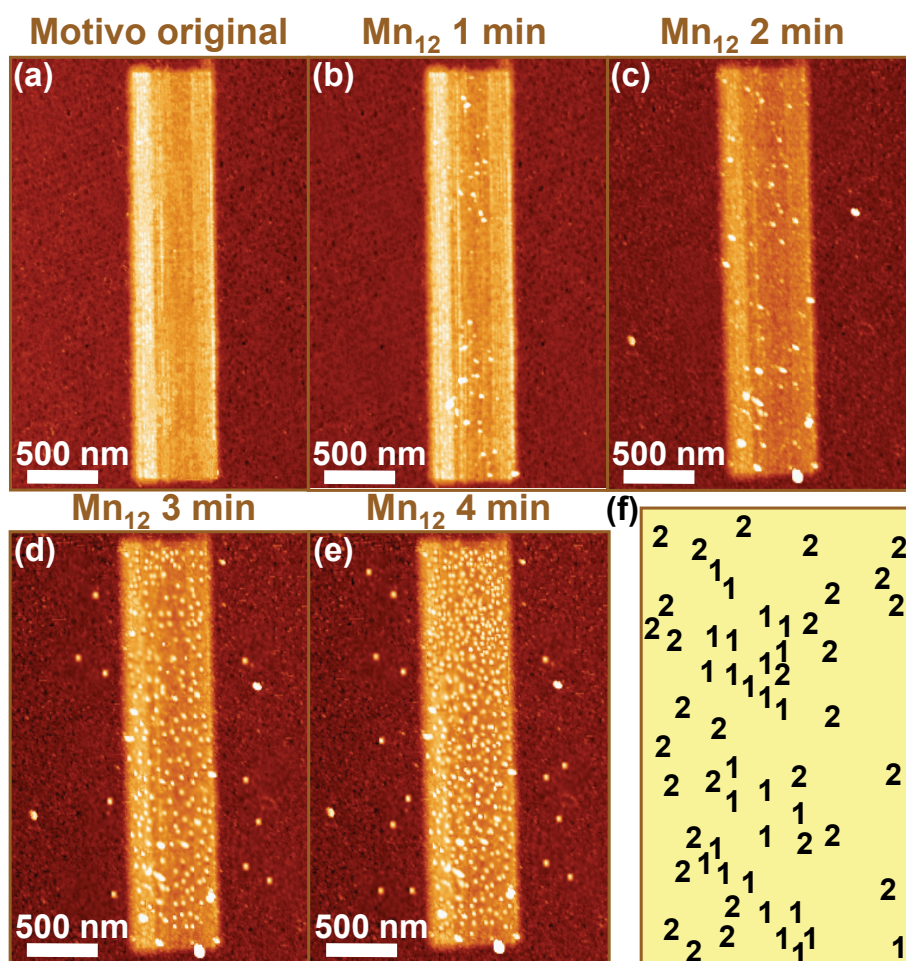


Figura 3.11: Evolución temporal de la deposición preferencial de Mn_{12} -bet sobre una franja de SiO_2 .

(a) Imagen AFM de la franja de SiO_2 original fabricada en una superficie de silicio funcionalizada con grupos amino.

(b), (c), (d), (e) Imágenes del resultado aditivo de depositar Mn_{12} -bet durante 1 min y examinar la muestra con el AFM.

(f) Mapa de las partículas depositadas durante el primer minuto (marcadas con un 1) y durante el segundo minuto (marcadas con un 2).

	Asignación	Cristal Mn ₁₂ -bet (eV)	Silicio limpio (eV)	Silicio + APTES (eV)
<i>O</i> 1s	C...O	532.2		
<i>O</i> 1s	Mn ₁₂ O ₁₂	530.3		
<i>C</i> 1s	Esqueleto carbonado	285.0	285.0	285.0
<i>C</i> 1s	C...O	289.2	288.8	289.2
<i>Mn</i> 2p	2p _{3/2}	642.3	642.2	642.2
<i>Mn</i> 2p	2p _{3/2}	654.0	654.2	654.0

Tabla 3.1: Energías de enlace obtenidas a partir del espectro XPS.

vacío. La incidencia de rayos X de baja energía sobre la muestra da lugar a la emisión de fotoelectrones procedentes de los orbitales atómicos de la muestra. Los electrones arrancados de sus órbitas poseen una energía que es característica de cada elemento y del orbital molecular del que provienen. Contando el número de electrones detectados para cada energía, se puede generar un espectro de picos que corresponden a los elementos presentes en la muestra. El área bajo cada uno de los picos es una medida de la cantidad relativa de cada uno de los elementos presentes, mientras que la forma y posición de éstos indican el ambiente químico de cada elemento.

La figura 3.12 muestra los espectros XPS del nivel nuclear *C*1s del Mn₁₂-bet obtenidos sobre las distintas superficies de estudio y sobre la muestra de referencia. Como se muestra en la tabla 3.1, las energías de enlace del espectro XPS de las muestras sobre las que se realizaron las deposiciones de Mn₁₂-bet corresponden de manera unívoca con las señales propias de los elementos que cabría esperar en este tipo de muestras [44, 45]. Las señales correspondientes a la molécula de Mn₁₂-bet depositadas sobre superficies de silicio o APTES se corresponden con la señal obtenida al analizar una muestra cristalina de Mn₁₂-bet.

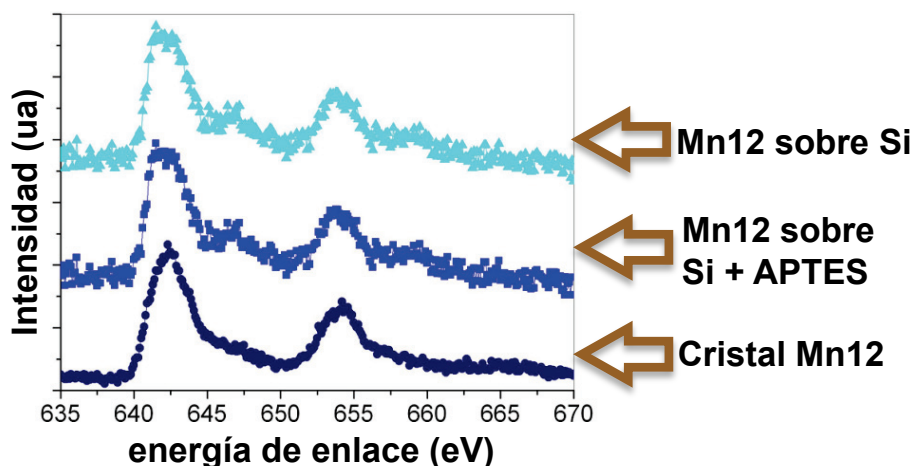


Figura 3.12: Espectros XPS del nivel nuclear C1s del Mn_{12} -bet.

3.3.7.2. Análisis estructural mediante ToF-SIMS

La Espectrometría de Masas de Iones Secundarios por Tiempo de Vuelo (ToF-SIMS) presenta como característica principal la elevada resolución espacial y sensibilidad en la generación de imágenes con información elemental y molecular³. Este tipo de espectroscopía es idónea para proporcionar información elemental y molecular del sustrato analizado que no puede obtenerse con las técnicas tradicionales de análisis de superficies como el XPS o la Espectroscopía por Electrones Auger (AES).

Considerando que la intensidad de la radiación empleada en este análisis previene la detección de los picos de masa más elevada [46, 47], los valores obtenidos en el análisis de las muestras donde se depositó Mn_{12} -bet muestran una buena correspondencia con los cristales de Mn_{12} -bet tomados como referencia (ver figura 3.13). La comparación entre espectros ToF-SIMS permite reconocer un gran número de fragmentos característicos del derivado policatiónico Mn_{12} -bet, como muestra la tabla 3.2.

³Un espectro de masas indica la distribución de componentes en una muestra (átomos o moléculas) en función de su m/z (razón masa-carga).

$\frac{m}{z}$	Asignación
55	Mn^+
77	$\{(\text{HO})_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{NH}_3\}^+$
91	$\{(\text{HO})_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2(\text{CH}_3)\}^+$
103	$\{\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2\}^+$
105	$\{(\text{HO})_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{NH}(\text{CH}_3)_2\}^+$
107	$\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2\}^+$
115	$\{\text{Mn} - \text{O}_2\text{CH} - \text{CH}_3\}^+$
117	$\{\text{O}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_3\}^+$
129	$\{\text{Mn} - \text{O}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\}^+$
141	Mn_2O_2^+
191	$\{(\text{HO})_2\text{Mn} - \text{O}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2\}^+$

Tabla 3.2: Asignación de los picos característicos del espectro ToF-SIMS de la molécula de Mn_{12} -bet.

La concordancia existente entre los espectros XPS y ToF-SIMS de las superficies con moléculas de Mn_{12} -bet depositado con los espectros de referencia realizados sobre Mn_{12} -bet cristalino permiten asegurar que, incluso para tiempos de deposición 10 veces más largos de los empleados, la estructura y propiedades de los imanes unimoleculares depositados se mantienen inalterados.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se ha desarrollado un protocolo que permite la deposición controlada a escala micrométrica de moléculas unimoleculares. Para ello se ha empleado el derivado policationico Mn_{12} -bet. La estrategia ideada se basa en el aprovechamiento de las interacciones electrostáticas atractivas entre el derivado molecular y las nanoestructuras de SiO_2 fabricadas por LON para controlar la deposición. Para acentuar la preferencialidad de la deposición el sustrato se funcionalizó con APTES, un silano con terminaciones amino que al protonarse ejercía una interacción electrostática repulsiva sobre los cationes moleculares.

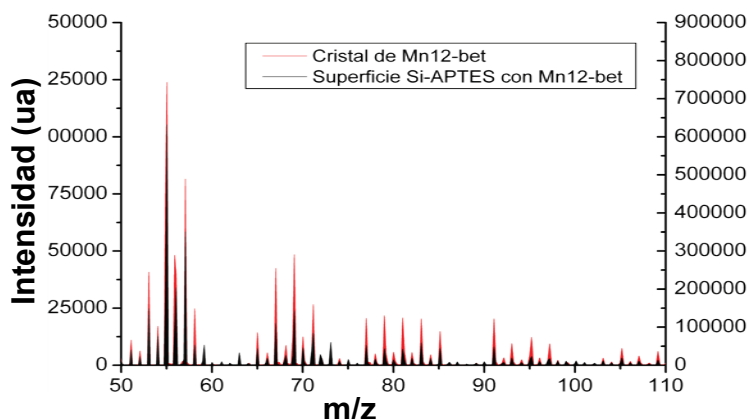


Figura 3.13: Espectro ToF-SIMS del Mn_{12} -bet tras su deposición.

La influencia crucial de las fuerzas electrostáticas en el proceso de deposición controlada ha sido demostrada con los resultados obtenidos en las deposiciones de Mn_{12} -ace. La densidad de carga nula que exhibe este compuesto elimina las ligaduras que esta molécula podría tener tanto con la funcionalización con APTES como con los motivos de SiO_2 lo que lleva a deposiciones moleculares homogéneas y no preferenciales sobre el sustrato.

Se ha sometido a estudio la evolución temporal del proceso de deposición. Los experimentos muestran cómo los derivados Mn_{12} -bet comienzan a ocupar los motivos de SiO_2 hasta que el motivo se satura de moléculas y se pierde la atracción electrostática atractiva con las moléculas de la disolución depositada. El número de moléculas en el exterior del motivo crecerá a partir de la saturación del mismo, siempre que el APTES que recubre la muestra no se haya degradado por efecto de un proceso de deposición excesivamente prolongado.

También se ha estudiado la dependencia existente entre la densidad de moléculas depositadas en función de la altura de los motivos de SiO_2 . Los experimentos revelan que a mayor altura de óxido mayor densidad de moléculas depositadas se encontrará tras la deposición. Este resultado tiene un valor doble: Demuestra, en un primer lugar, que los motivos de óxido diseñados mediante LON albergan en su interior una densidad de

carga negativa debido a los aniones que quedaron atrapados en su interior durante el proceso de fabricación. Segundo, muestra cómo la eficiencia de la deposición preferencial depende más de la intensidad de la atracción electrostática que las moléculas mantienen con los motivos que de la repulsión electrostática con el resto del sustrato.

Se ha demostrado cómo este método de deposición confina el posicionamiento de las moléculas depositadas sobre la superficie del óxido prediseñada. Esto permite la formación de nanoestructuras moleculares de formas predefinidas tales como puntos o líneas. La deposición preferencial puede llevarse a cabo tanto sobre regiones nanométricas como sobre superficies de cm^2 .

Se ha realizado un análisis espectroscópico mediante XPS de las diferentes superficies de silicio empleadas tras la deposición de moléculas de Mn_{12} -bet. Los resultados obtenidos se compararon con el análisis composicional efectuado sobre Mn_{12} -bet monocristalino tomado como referencia. Mediante este análisis composicional por XPS se ha demostrado la integridad estructural de las moléculas depositadas, lo que permite afirmar que este método de deposición controlada a nanoescala podría ser aplicado a la fabricación de dispositivos funcionales.

En resumen, se ha diseñado un método que permite fabricar nanoestructuras moleculares mediante la mezcla de un proceso "top-down" como la litografía por oxidación local y un proceso "bottom-up" como son las fuerzas electrostáticas. Este método ha permitido el posicionamiento preferencial del derivado Mn_{12} -bet con una precisión de 40 nm sobre superficies de silicio funcionalizadas con APTES sobre las que se habían nanofabricado dominios de óxido de silicio.

3.5

Perspectivas y trabajo futuro

Gracias a la precisión nanométrica del método de posicionamiento descrito en este capítulo es posible pensar en su uso para la fabricación de

nanodispositivos magnéticos a corto plazo. Aunque las primeras generaciones de estos dispositivos funcionarían únicamente bajo las condiciones experimentales de un laboratorio de bajas temperaturas, los resultados que se obtuvieran podrían aportar valiosos avances en el campo de la computación cuántica.

El método que se ha desarrollado para el posicionamiento con precisión nanométrica de imanes unimoleculares Mn_{12} -bet podría emplearse en la deposición controlada de otras moléculas imán como el Mn_{84} [36] o el Mn_{21} [37] u otros derivados con propiedades diferentes.

Sería interesante mejorar la relación entre el disolvente y la funcionalización de la superficie, pues se ha demostrado que con el tiempo de deposición el APTES se degradaba a consecuencia de su prolongada exposición al acetonitrilo. De esta manera, utilizando funcionalizaciones más resistentes o disolventes moleculares menos agresivos podría mejorarse la densidad de partículas que puede confinarse sobre una misma nanoestructura.

Por último, la fabricación de centros de atracción electrostática mediante otras técnicas de litografía por nanoimpresión podría aportar al método que se ha desarrollado una mayor versatilidad.

Referencias

- [1] Eppley, H. J., Tsai, H. L., Devries, N., Folting, K., Christou, G., and Hendrickson, D. N. *Journal of the American Chemical Society* **117**(1), 301–317 (1995).
- [2] Forment-Aliaga, A., Coronado, E., Feliz, M., Gaita-Arino, A., Llusar, R., and Romero, F. M. *Inorganic Chemistry* **42**(24), 8019–8027 (2003).
- [3] Coronado, E., Feliz, M., Forment-Aliaga, A., Gomez-Garcia, C. J., Llusar, R., and Romero, F. M. *Inorganic Chemistry* **40**(24), 6084–+ (2001).
- [4] Abdi, A. N., Bucher, J. P., Rabu, P., Toulemonde, O., Drillon, M., and Gerbier, P. *Journal of Applied Physics* **95**(11), 7345–7347 (2004). Part 2.
- [5] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A., and Novak, M. A. *Nature* **365**(6442), 141–143 (1993).
- [6] Friedman, J. R., Sarachik, M. P., Tejada, J., and Ziolo, R. *Physical Review Letters* **76**(20), 3830–3833 (1996).
- [7] Thomas, L., Lioni, F., Ballou, R., Gatteschi, D., Sessoli, R., and Barbara, B. *Nature* **383**(6596), 145–147 (1996).
- [8] Chudnovsky, E. M. *Science* **274**(5289), 938–939 (1996).
- [9] Coronado, E., Torment-Aliaga, A., Gaita-Arino, A., Gimenez-Saiz, C., Romero, F. M., and Wernsdorfer, W. *Angewandte Chemie-International Edition* **43**(45), 6152–6156 (2004).
- [10] Bogani, L. and Wernsdorfer, W. *Nature Materials* **7**(3), 179–186 (2008).

- [11] Seo, D., Meenakshi, V., Teizer, W., Zhao, H., and Dunbar, K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **301**(1), 31–36 (2006).
- [12] Bean, C. and Livingston, J. *Journal of Applied Physics* **30**, S120 (1959).
- [13] Sharma, P., Gupta, A., Rao, K., Owens, F., Sharma, R., Ahuja, R., Guillen, J., Johansson, B., and Gehring, G. *Nature materials* **2**(10), 673–677 (2003).
- [14] Boudreaux, E. and Mulay, L. (1976).
- [15] Cooper, E., Manalis, S., Fang, H., Dai, H., Matsumoto, K., Minne, S., Hunt, T., and Quate, C. *Applied Physics Letters* **75**(22), 3566–3568 (1999).
- [16] Meuris, M., Verhaverbeke, S., Mertens, P., Heyns, M., Hellemans, L., Bruynseraede, Y., and Philipossian, A. *Japanese Journal of Applied Physics* **31**(11A), L1514–L1517 (1992).
- [17] Dagata, J. A., Perez-Murano, F., Martin, C., Kuramochi, H., and Yokoyama, H. *Journal of Applied Physics* **96**(4), 2386–2392 (2004).
- [18] Garcia, R., Tamayo, J., and San Paulo, A. *Surface and Interface Analysis* **27**(5-6), 312–316 (1999).
- [19] Tello, M. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **79**(3), 424–426 (2001).
- [20] Cavallini, M., Biscarini, F., Gomez-Segura, J., Ruiz, D., and Veciana, J. *Nano Letters* **3**(11), 1527–1530 (2003).
- [21] Steckel, J. S., Persky, N. S., Martinez, C. R., Barnes, C. L., Fry, E. A., Kulkarni, J., Burgess, J. D., Pacheco, R. B., and Stoll, S. L. *Nano Letters* **4**(3), 399–402 (2004).
- [22] Naitabdi, A., Bucher, J. P., Gerbier, P., Rabu, P., and Drillon, M. *Advanced Materials* **17**(13), 1612–+ (2005).

- [23] Coronado, E., Forment-Aliaga, A., Romero, F. M., Corradini, V., Biagi, R., De Renzi, V., Gambardella, A., and del Pennino, U. *Inorganic Chemistry* **44**(22), 7693–7695 (2005).
- [24] Cornia, A., Fabretti, A. C., Pacchioni, M., Zobbi, L., Bonacchi, D., Caneschi, A., Gatteschi, D., Biagi, R., Del Pennino, U., De Renzi, V., Gurevich, L., and Van der Zant, H. S. J. *Angewandte Chemie-International Edition* **42**(14), 1645–1648 (2003).
- [25] Gomez-Segura, J., Kazakova, O., Davies, J., Josephs-Franks, P., Veciana, J., and Ruiz-Molina, D. *Chemical Communications* (45), 5615–5617 (2005).
- [26] Means, J., Meenakshi, V., Srivastava, R. V. A., Teizer, W., Kolomenskii, A., Schuessler, H. A., Zhao, H., and Dunbar, K. R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **284**, 215–219 (2004).
- [27] Condorelli, G. G., Motta, A., Fragala, I. L., Giannazzo, F., Raineri, V., Caneschi, A., and Gatteschi, D. *Angewandte Chemie-International Edition* **43**(31), 4081–4084 (2004).
- [28] Fleury, B., Catala, L., Huc, V., David, C., Zhong, W. Z., Jegou, P., Baraton, L., Palacin, S., Albouy, P. A., and Mallah, T. *Chemical Communications* (15), 2020–2022 (2005).
- [29] Ruiz-Molina, D., Mas-Torrent, M., Gomez, J., Balana, A. I., Domingo, N., Tejada, J., Martinez, M. T., Rovira, C., and Veciana, J. *Advanced Materials* **15**(1), 42–+ (2003).
- [30] Cavallini, M., Gomez-Segura, J., Ruiz-Molina, D., Massi, M., Albonetti, C., Rovira, C., Veciana, J., and Biscarini, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **44**(6), 888–892 (2005).
- [31] Horcas, I., Fernandez, R., Gomez-Rodriguez, J., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., and Baro, A. *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007).

- [32] Thomas, L., Lionti, F., Ballou, R., Gatteschi, D., Sessoli, R., and Barbara, B. *Nature* **383**(6596), 145–147 (1996).
- [33] Lis, T. *Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **36**(9), 7408 (1980).
- [34] Christou, G., Gatteschi, D., Hendrickson, D., and Sessoli, R. *MRS Bull* **25**, 66–71 (2000).
- [35] Murugesu, M., Raftery, J., Wernsdorfer, W., Christou, G., and Brechin, E. *Inorganic chemistry* **43**(14), 4203–4209 (2004).
- [36] Tasiopoulos, A., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Abboud, K., and Christou, G. *Arxiv preprint cond-mat* (0404625) (2004).
- [37] Sanudo, E., Wernsdorfer, W., Abboud, K., and Christou, G. *Inorganic chemistry* **43**(14), 4137–4144 (2004).
- [38] Garcia, R., Calleja, M., and Rohrer, H. *Journal of Applied Physics* **86**(4), 1898–1903 (1999).
- [39] Gómez-Segura, J., Veciana, J., and Ruiz-Molina, D. *Chemical Communications* **2007**(36), 3699–3707 (2007).
- [40] Cavallini, M., Facchini, M., Albonetti, C., and Biscarini, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**(6), 784–793 (2008).
- [41] Martinez, J., Losilla, N., Biscarini, F., Schmidt, G., Borzenko, T., Molenkamp, L., and Garcia, R. *Review of Scientific Instruments* **77**, 086106 (2006).
- [42] Albonetti, C., Martinez, J., Losilla, N., Greco, P., Cavallini, M., Borgatti, F., Montecchi, M., Pasquali, L., Garcia, R., and Biscarini, F. *Nanotechnology* **19**(435303) (2008).
- [43] Ando, T., Uchihashi, T., Kodera, N., Yamamoto, D., Miyagi, A., Taniguchi, M., and Yamashita, H. *Pflügers Archiv European Journal of Physiology* **456**(1), 211–225 (2008).

- [44] Boukhvalov, D., Al-Saqer, M., Kurmaev, E., Moewes, A., Galakhov, V., Finkelstein, L., Chiuzbaian, S., Neumann, M., Dobrovitski, V., Katsnelson, M., et al. (2007).
- [45] Voss, S., Fonin, M., Rüdiger, U., Burgert, M., Groth, U., and Dedkov, Y. *Physical Review B* **75**, 045102 (2007).
- [46] Gatteschi, D., Bogani, L., Cornia, A., Mannini, M., Sorace, L., and Sessoli, R. *Solid State Sciences* **10**(12), 1701–1709 (2008).
- [47] Zobbi, L., Mannini, M., Pacchioni, M., Chastanet, G., Bonacchi, D., Zanardi, C., Biagi, R., Pennino, U., Gatteschi, D., Cornia, A., et al. *Chemical Communications* **2005**(12), 1640–1642 (2005).
- [48] Kim, K., Ford, A., Meenakshi, V., Teizer, W., Zhao, H., and Dunbar, K. *Journal of Applied Physics* **102**(9), 94306–94306 (2007).
- [49] Coronado, E., Forment-Aliaga, A., Gaita-Arino, A., Giménez-Saiz, C., Romero, F., and Wernsdorfer, W. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **43**(45), 6152 (2004).
- [50] Han, Y., Mayer, D., Offenhäusser, A., and Ingebrandt, S. *Thin Solid Films* **510**(1-2), 175–180 (2006).

4

Nanoposicionamiento de biomoléculas portadoras de nanopartículas controlado por pH

"Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar lo que nadie más ha pensado."

Albert Szent-Györgi (1893-1986)

PARA poder explotar las propiedades únicas que ofrecen las proteínas y las nanopartículas es necesario su posicionamiento sobre posiciones predeterminadas de un dispositivo de manera precisa. Debido a la gran variedad de nanopartículas que es posible sintetizar se requerirá un método general para su posicionamiento.

A lo largo de este capítulo se desarrollará un método que permitirá la fabricación de nanoestructuras moleculares con precisión nanométrica sobre superficies de cm^2 . Este método emplea las interacciones electrostáticas existentes entre la biomolécula de apoferritina y el substrato para conseguir el posicionamiento de las nanopartículas que se hayan en su interior. La eficacia del método propuesto está controlada por el valor del pH de la disolución siendo posible la reversibilidad de la deposición. Mediante este método se logrará el posicionamiento unidimensional de biomoléculas con contenido magnético, demostrándose que la funcionalidad de las nanopartículas depositadas permanece constante tras la deposición. Finalmente, se demostrará que este proceso permite tanto la eliminación de la apoferritina como la reducción de tamaño de las nanopartículas que albergaba en su núcleo sin perderse la precisión nanométrica con que se depositaron sobre el substrato.

4.1

Introducción

Las biomoléculas, debido a la gran reactividad de sus grupos aminoácidos pueden ser utilizadas con gran eficacia para la distribución selectiva de partículas y medicamentos [30, 29]. La molécula de apoferritina, constituyente de la ferritina, por su geometría hueca y su alta reactividad en un amplio rango de la escala de pH podrá utilizarse con gran eficacia como molécula portadora [31, 32].

4.1.1

Estructura y propiedades de la molécula de ferritina

La molécula de ferritina consiste de 24 subunidades proteicas, cada una con un peso molecular de 20000 D [37]. La importancia fundamental de la ferritina es la de poder mantener almacenado el hierro en los depósitos. El almacenaje de hierro en los tejidos por la ferritina no solo evita los efectos tóxicos del hierro iónico sino que permite que el hierro pueda ser utilizado cuando el organismo lo requiera. La ferritina en el organismo se encuentra más abundantemente en los hepatocitos y en el sistema reticuloendotelial del hígado, del bazo y de la médula ósea. Pequeñas cantidades de ferritina también se encuentran en el corazón, en el páncreas y en los riñones.

El característico color marrón oscuro de la ferritina es debido al gran número de iones férricos almacenados en el núcleo de la proteína, alrededor del 20 % del peso en seco. Este hierro se muestra como $(FeOOH)_8(FeOPO_3H_2)$ en la ferritina extraída de la proteína natural del bazo del caballo [46]. Como muestra la figura 4.1 a, el compuesto férrico se encuentra confinado en un espacio aproximadamente esférico de 7 nm de diámetro por una corona proteica de 2,5 nm de grosor aproximadamente [42] denominada apoferritina. La apoferritina está compuesta por 24 monómeros que se ensamblan dejando canales entre sí. Estos canales permiten, en los sistemas *in vivo*, la entrada y salida de hierro

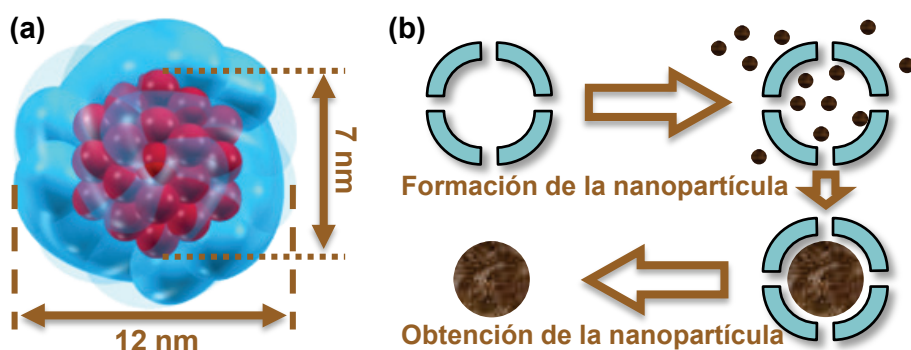


Figura 4.1: Estructura de la biomolécula de ferritina y esquema de su empleo en la formación de nanopartículas.

(a) Estructura y dimensiones de la ferritina. En azul los 24 monómeros que configuran la cubierta proteica de la molécula (apoferritina) y en rojo el núcleo inorgánico compuesto por diversos óxidos de hierro.

(b) Proceso de síntesis de nanopartículas metálicas mediante la apoferritina.

procedente del núcleo inorgánico a través de la envoltura proteica. La existencia de estos canales ha posibilitado el uso de la apoferritina como nanoreactor químico [47, 48], introduciendo distintos materiales en el interior de la apoferritina para formar nanopartículas de interés con una dispersión de tamaños muy reducida [49] (ver figura 4.1 b).

Las moléculas de ferritina son moléculas anfóteras¹. De manera que los grupos amino o carboxilato de los aminoácidos de la ferritina le conferirán a la misma un carácter ácido o básico dependiendo del valor del pH de la disolución en que se encuentre [43].

La naturaleza antiferromagnética del orden de espín en las partículas de ferritina ha sido confirmada experimentalmente por la observación del desdoblamiento de las líneas de Mössbauer con el campo magnético [41] y por la transición spin-flop en alto campo [40]. La susceptibilidad de bajo campo de la ferritina es coherente con la entidad antiferromagnética de su estructura de espín [38].

¹Molécula anfótera: Molécula que contiene sustituyentes capaces de actuar como base o como ácido según el valor del pH del medio en que se encuentre.

4.1.2

Ordenamiento de nanopartículas sobre distintas superficies

Las nanopartículas, por sus dimensiones en el rango de 1 – 50 nm exhiben unas propiedades tanto físicas como químicas diferentes a las que presenta el material en la escala de los centímetros. Estas únicas propiedades detectadas en diferentes tipos de nanopartículas han despertado una curiosidad investigadora comparable a la que ejerce el enorme panorama de posibles aplicaciones futuras en campos como la nanoelectrónica, la biotecnología y la medicina [30, 29, 27, 28]. No obstante, para poder integrar las propiedades de las nanopartículas en dispositivos funcionales, es necesario conseguir su ordenamiento mediante un posicionamiento selectivo de las partículas sobre las zonas de interés del dispositivo en cuestión.

Para lograr el posicionamiento selectivo de nanopartículas se han desarrollado multitud de aproximaciones basadas en los diferentes tipos de litografía existentes:

Por ejemplo, se ha logrado la deposición selectiva de anticuerpos, proteínas y biomoléculas sobre un sustrato de silicio mediante fotolitografía [11, 12, 13, 7]. De manera similar, empleando litografía por haz de electrones para mejorar la resolución que podía conseguirse con la fotolitografía, se dispusieron proteínas PtBuMA a lo largo de unos motivos fabricados sobre una fotoresina con el microscopio electrónico de barrido [10]. Las partículas depositadas mediante esta aproximación forman aglomerados que producen la pérdida parcial de las propiedades que las nanopartículas deben a su tamaño. Además, este método no permite la eliminación de la fotoresina empleada en la litografía puesto que en dicho proceso se eliminarían también las nanopartículas depositadas.

El grupo de G. M. Whitesides fue el primero en conseguir el posicionamiento de proteínas y células mediante litografías blandas [15, 50]. Este método de bajo coste permite una precisión en el posicionamiento limitada por la periodicidad de los motivos del sello con que se realiza la litografía. La desventaja más importante de este método es la falta

de cohesión entre las nanopartículas y el sustrato. Esto impedirá someter al sustrato a cualquier procesado adicional si se desea mantener la posición de las nanopartículas intacta.

Recientemente se han desarrollado métodos para depositar nanopartículas [5, 2], biomoléculas [6], nanotubos de carbono [4], coloides [8] o incluso células [9] aprovechando la deposición preferencial de las moléculas de interés sobre distintas zonas de un sustrato. Estos métodos de bajo coste permiten la deposición de nanopartículas sobre superficies de cm^2 , aunque presenta la desventaja de fabricar dominios de nanopartículas con una escasa precisión lateral.

Para obtener una mejor resolución espacial en el posicionamiento de las nanopartículas se han empleado técnicas de litografía basadas en el microscopio de fuerzas atómicas (AFM). Por ejemplo, se han desarrollado métodos para la deposición de biomoléculas e imanes unimoleculares sobre motivos de óxido de silicio fabricados mediante litografía de oxidación local logrando la formación de dominios de tamaño nanométrico [3, 25, 52, 51]. El grupo de C. A. Mirkin, empleando la litografía Dip-Pen, logró igualmente la formación de dominios nanométricos mediante la difusión de partículas embebidas en la punta del AFM sobre sustratos de oro [14]. Estos métodos de posicionamiento basados en las litografías por AFM proporcionan una elevada resolución en el confinamiento de las partículas. No obstante, no son apropiados para la fabricación de dominios de nanopartículas sobre superficies de cm^2 debido a las limitaciones propias de este tipo de litografías.

Tras considerar las ventajas e inconvenientes de los diferentes métodos propuestos hasta la fecha puede decirse que para considerar óptimo un método de posicionamiento de nanopartículas sobre superficies deben cumplirse los siguiente requisitos:

1. La organización de las partículas sobre la superficie debe realizarse con precisión nanométrica.

2. Las partículas depositadas deben mantener intactas su estructura y propiedades tras el posicionamiento a fin de mantener su funcionalidad.
3. El número de agregados depositados debe ser prácticamente nulo.
4. El método debe ser versátil, permitiendo el posicionamiento de distintos tipos de nanopartículas.

A lo largo del presente capítulo, se desarrollará un nuevo método para el posicionamiento de nanopartículas mediante su transporte en el seno de portadores proteicos dirigidos por medio de interacciones electrostáticas. Este método no sólo cumple los cuatro requisitos anteriores, sino que además presenta una alta reproducibilidad y un bajo coste de implementación.

4.2

Procedimiento experimental

4.2.1

Preparación de las disoluciones de ferritina y protocolo para su deposición

La biomolécula empleada es ferritina natural, tipo1, procedente de bazo de caballo dispensada por *Fluka Biochemika* con una concentración de 85 mg/ml en una disolución 0,15 M de NaCl. Para su empleo, la ferritina se diluyó 3500 veces en agua desionizada (5,8 μ l de ferritina en 20 ml de H₂O). Esta disolución fue utilizada a diferentes valores de pH en los experimentos de deposición preferencial. Para lograr valores de pH ácidos se añadió HCl gota a gota hasta alcanzar el valor de pH deseado. Para aumentar la basicidad de la disolución de ferritina se añadió NH₄OH hasta alcanzar el valor de pH básico requerido.

La deposición de ferritina se realizó mediante la deposición de una gota de 50 μ l sobre las muestras durante 30 s. Tras el proceso de de-

posición las muestras se enjuagaron con un chorro de H_2O . Las imágenes de topografía, fase y fuerza magnética con que se caracterizaron las biomoléculas mediante microscopía de fuerzas fueron procesadas mediante el software *WSxM* [18] suministrado gratuitamente por la empresa Nanotec (www.nanotec.es).

4.2.2

Preparación de los substratos empleados

4.2.2.1. Limpieza de las muestras

Las superficies empleadas como substratos en los diferentes experimentos de ordenamiento preferencial de biomoléculas fueron fragmentos de silicio (100) tipo *p*, con una resistividad ρ en el rango $10 - 12 \Omega \cdot \text{cm}$ y un tamaño de aproximadamente $1 \times 1,5 \text{ cm}$. Cada superficie se limpió mediante su sonicado en una disolución $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 2) renovando la disolución cada 12 min un total de tres veces. Tras los ciclos de limpieza, las superficies de silicio se enjuagaron mediante un sonicado final en agua desionizada durante 5 min. Por último, las muestras se secaron con nitrógeno.

4.2.2.2. Funcionalización de superficies con APTES

La funcionalización de superficies de silicio mediante el silano APTES se realizó como se describe en la sección 3.2.3.2.

Para ello las superficies de silicio limpio se sumergieron durante 45 min en una disolución 1 mM de APTES en etanol ($11 \mu\text{l}$ de APTES en 50 ml de etanol absoluto). Las muestras fueron enjuagadas con bajo dos chorros de etanol y agua de 5 ml cada uno. Por último, las superficies aminoprotionadas se secaron con nitrógeno.

4.2.2.3. Funcionalización de superficies con OTS

Para funcionalizar superficies de silicio limpio con grupos metilo se empleó octadecyltrichlorosilane (OTS) al 90 %. Este compuesto se obtuvo de Sigma Aldrich y se usó sin realizar ningún tratamiento o purificación adicional.

Para garantizar una densa funcionalización de la superficie se aumentó el número de grupos hidroxilo de las superficies de silicio calentando las muestras después de su limpieza en el seno de una disolución $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 4), a 80°C durante 30 min. Al finalizar este tratamiento las muestras se mantuvieron sumergidas en agua para evitar la recombinación de los grupos hidroxilo adquiridos.

La funcionalización con OTS se realizó en el interior de una cámara de control de atmósfera (atmosphere bag 501, Sigma Aldrich) que se mantuvo a una humedad relativa inferior al 2 % bombeando en su interior nitrógeno seco. En el interior de esta cámara se preparó la disolución 1 mM de OTS en tolueno anhidro (5 ml OTS en 10 ml tolueno anhidro) con la que se realizaría la funcionalización.

Las muestras, inmediatamente después de ser enjuagadas y secadas con N_2 , fueron sumergidas durante 90 s en la disolución de OTS.

Para eliminar los restos de polímero propios de la funcionalización con OTS se sonicaron las superficies en tolueno, cloroformo, etanol y agua durante 10 min en cada disolvente. Finalmente las muestras se secaron con nitrógeno.

4.2.3

Proceso para la eliminación de la apoferritina mediante pirólisis

Este proceso se realizó para eliminar la corteza proteica de la ferritina (apoferritina) manteniendo inalterados sus núcleos [17, 45].

El proceso de pirólisis consistió en el calentamiento de las superficies donde se había depositado ferritina en atmósfera de O_2 hasta una temperatura de $500^{\circ}C$ manteniendo dicha temperatura durante 10 min.

4.2.4

Proceso de reducción de los núcleos de ferritina mediante su exposición a plasma de oxígeno

Tras la eliminación de la apoferritina mediante el proceso de pirólisis se empleó plasma de oxígeno para reducir el tamaño de los núcleos de la ferritina [33, 34]. El ataque de los núcleos de las biomoléculas se realizó en un sistema RIE (Reactive Ion Etching, Oxford Instruments).

La reducción de los núcleos de ferritina se realizó aplicando un plasma de O_2 a 300 W de potencia durante tiempos de exposición de 30 s, 60 s, 90 s y 120 s.

4.2.5

Fabricación de sellos de PDMS

Para funcionalizar las superficies de silicio limpio empleando la técnica conocida como Soft Lithography [26] se utilizaron sellos de PDMS (polydimethylsiloxane) con motivos submicrométricos. La fabricación de estos sellos de PDMS se realizó empleando el "Kit Silicon Elastomer *Sylgard 184*" (Dow Corning GMBH). *Sylgard 184* es un sistema bi-componente para la de fabricación de sellos de silicona que consta de una Base y un Agente Endurecedor (Curing Agent). La fabricación de los sellos de PDMS se realizó siguiendo los siguientes pasos:

1. En un vaso plástico desechable se depositan 2,5 g de Agente Endurecedor sobre 25 g de Base.
2. La mezcla resultante se remueve vigorosamente para asegurar que los dos componentes quedan bien mezclados. Este proceso conlleva

la formación de multitud de burbujas de aire en el interior de la mezcla.

3. Las burbujas que aparecieron en el paso anterior se eliminan desgasificando la mezcla mediante su inserción en un desgasificador conectado a una pequeña bomba de vacío. Tras 20 min en el interior del desgasificador las burbujas desaparecen por completo de la mezcla, que queda completamente transparente.
4. Se vierte la mezcla sobre los motivos submicrométricos de un DVD virgen y se reparte la mezcla por toda la superficie del DVD evitando la formación de nuevas burbujas de aire.
5. Se introduce el DVD cubierto con PDMS en el horno a 90°C durante 45 min para que se endurezca el elastómero.
6. Con una cuchilla se cortan los sellos de PDMS que se vayan a utilizar retirándolos del DVD en el mismo sentido que los motivos que tiene grabados para evitar el deterioro del sello.

Como puede verse en la figura 4.2, los sellos de PDMS resultantes han adquirido los motivos del DVD, por lo que exhiben los mismos patrones de interferencia al reflejar la luz.

4.2.6

Preparación de los sellos de PDMS para la funcionalización de superficies de silicio con OTS mediante Litografía de Impresión por Microcontacto.

Para la fabricación de patrones de grupos metilo (CH_3) autoensamblados sobre superficies de silicio se empleó la técnica de Impresión por Microcontacto [56] (μCP). Esta técnica consiste en el estampado controlado sellos de PDMS con moléculas embebidas en su interior sobre sustratos en los que las moléculas del sello se organizarán formando monocapas a lo largo de las regiones de contacto con el sello.

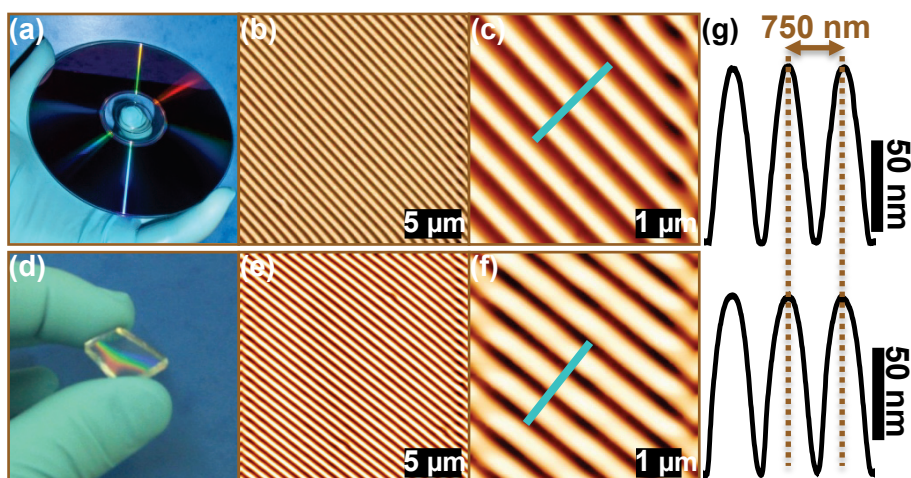


Figura 4.2: Sellos de PDMS obtenidos a partir de un DVD convencional.

- (a) DVD empleado en la fabricación de los sellos de PDMS.
 (b) y (c) Imágenes AFM de los motivos del DVD que se desea replicar.
 (e) y (f) Imágenes AFM de los motivos del sello de PDMS fabricado.
 (g) Comparación de los perfiles topográficos trazados en (c) y (f) para comprobar la transferencia de los motivos del DVD sobre los sellos de PDMS.

La funcionalización de silicio mediante μCP con grupos metilo (CH_3) se empleó octadecyltrichlorosilane (OTS) al 90 % (Sigma Aldrich) tal como fue recibido. El OTS, como el resto de los triclorosilanos, reacciona violentamente con el agua lo que hará necesario realizar todo el proceso en atmósfera de nitrógeno ($\text{RH} < 2\%$). Para evitar que el OTS reaccione en el interior del sello de PDMS es preciso eliminar por completo el agua absorbida en el interior del mismo. Para retirar totalmente el agua que contenían, los sellos de PDMS se sonicaron en etanol absoluto durante 5 min y se secaron durante 30 s con N_2 seco. Hasta su utilización, los sellos de PDMS se guardaron en atmósfera de nitrógeno con una humedad relativa inferior al 2 %.

La funcionalización de las muestras de silicio limpio con grupos metilo mediante μCP se realizó siguiendo los siguientes pasos:

1. Se preparó una disolución 5 mM de OTS en tolueno anhidro ($25\ \mu\text{l}$ de OTS en 10 ml de tolueno anhidro) en el interior en atmósfera de nitrógeno con una humedad relativa menor al 2 %.
2. Se impregnó un trozo de papel secante de 5×5 cm con la disolución preparada y se extendió sobre una superficie plana.
3. Se pusieron en contacto los motivos del sello de PDMS con el papel empapado de disolución durante 30 s. El empleo de este papel hace que los sellos no absorban un exceso de disolución de OTS, lo que sucedería si los sellos fueran sumergidos directamente en la disolución.
4. Tras la evaporación de los restos de disolución en su superficie (~ 3 min) el sello se estampó sobre la muestra durante 1 min controlando la presión ejercida mediante un tornillo micrométrico.

4.2.7

Protocolo para la deposición de biomoléculas con una resolución de 10 nm mediante "Controlled Dewetting"

La deposición de biomoléculas mediante la técnica conocida como Lithography Controlled Dewetting (LCD) se realizó con sellos de PDMS sobre sustratos de silicio funcionalizados con APTES [54]. Este proceso se realiza por completo en condiciones ambiente.

Las moléculas de ferritina serán absorbidas por los sellos de PDMS al poner en contacto los motivos submicrométricos del sello con un papel secante empapado de disolución de ferritina durante 30 s. Los restos de disolución del sello se secaron con N_2 y el sello con las biomoléculas absorbidas se puso en contacto con el sustrato de silicio aminoprotonado durante 1 min controlando la presión ejercida mediante un tornillo micrométrico.

4.2.8

Medidas magnéticas de las moléculas de ferritina.

La caracterización magnética de las biomoléculas depositadas se realizó mediante Microscopía de Fuerzas Magnéticas (MFM) [57]. Se emplearon micropalancas de silicio n^+ (modelo: *SSS – MFMR*, Nanosensors) con una resistividad ρ de $0,01 - 0,02 \Omega \cdot \text{cm}$, una longitud de $225 \mu\text{m}$ y una constante de fuerzas en el rango $0,5 - 9,5 \text{ N/m}$. Para tomar las imágenes de fuerza magnética las micropalancas fueron excitadas a su frecuencia de resonancia ($70 - 75 \text{ kHz}$). Las micropalancas tenían un recubrimiento magnético.

La dirección de polarización del recubrimiento magnético de las micropalancas se controló introduciendo las micropalancas en el seno de un campo magnético de 2200 gauss generado por un electroimán al aplicarle una corriente de 3 A durante 30 s .

Las imágenes MFM se obtuvieron a una altura constante de 20 nm sobre el perfil topográfico de la muestra. A dicha altura las fuerzas de origen topográfico dejaban de afectar a la vibración de la micropalanca, como se comprobó mediante curvas fuerza-distancia.

4.2.9

Condiciones óptimas para la fabricación de óxidos en las distintas superficies.

Las biomoléculas se han caracterizado mediante imágenes de topografía y fase operando el AFM en el modo de no contacto manteniendo una separación entre punta y muestra de 12 nm . Tanto para las medidas de topografía y fase como para la litografía de oxidación local, las micropalancas de silicio fueron excitadas a su frecuencia de resonancia ($f_0 = 320 \text{ kHz}$). Para encontrar las condiciones idóneas para la fabricación de patrones de SiO_2 nanométricos mediante LON se realizaron estudios cinéticos sobre las distintas superficies.

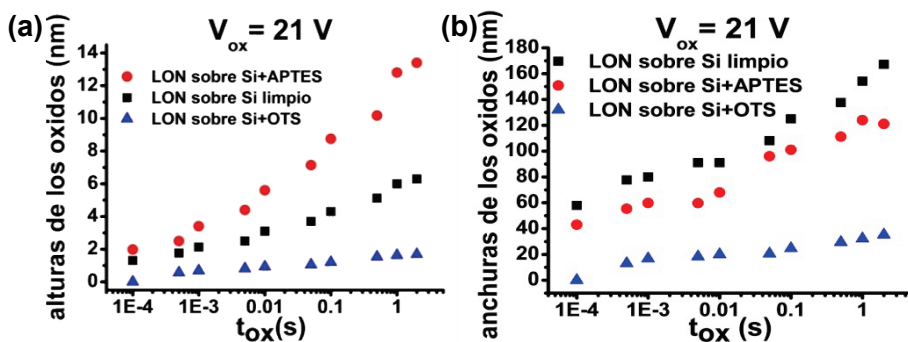


Figura 4.3: Curvas cinéticas de la oxidación local sobre las distintas superficies empleadas.

(a) Alturas y anchuras (b) de los motivos de SiO_2 fabricados en función de la duración del pulso de voltaje para una intensidad constante del mismo ($V_{ox}=21$ V).

En la figura 4.3 se representan gráficamente las alturas y las anchuras de los óxidos frente a los tiempos de oxidación para pulsos de voltaje con una intensidad de 21 V. Cada uno de los puntos representados en las gráficas es el resultado del valor medio realizado sobre 10 puntos fabricados bajo condiciones idénticas. La oxidación local de las distintas superficies se ha realizado operando el AFM en el método de no contacto ya que permite fabricar óxidos con una relación $\text{altura}/\text{anchura}$ mayor que el modo de contacto [58].

La altura y anchura de los óxidos fabricados por LON sobre una determinada superficie dependen de la facilidad con que pueda formarse el necesario menisco de agua entre la punta del AFM y la superficie en cuestión. Examinando los diferentes valores del ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie oxidadas mediante LON mostrados en la tabla 4.1 puede observarse la concordancia existente entre el carácter hidrofílico de las superficies y la altura de los óxidos formados sobre la misma [61, 62]. De esta manera, como puede verse en la gráfica mostrada en la figura 4.3 a, las mayores alturas de los motivos de óxido a un mismo voltaje aplicado se obtienen realizando la oxidación local sobre superficies aminoprotonadas. Esto es debido al marcado carácter hidrófilo de las monocapas de APTES, que exhibe un ángulo de contacto con el agua de $4,2^\circ$. El mayor ángulo de contacto corresponde a las superfi-

	Ángulo de contacto de una gota de agua
Silicio limpio	12,4°
Silicio + APTES	4,2°
Silicio + OTS	109°

Tabla 4.1: Ángulos de contacto del agua con las distintas superficies estudiadas.

cies funcionalizadas con OTS, 109°. Este marcado carácter hidrófobo de las superficies funcionalizadas con grupos metilo minimiza el tamaño del menisco de agua formado en la oxidación local produciendo óxidos de menor anchura y tamaño.

Si se comparan las curvas cinéticas de la oxidación local de silicio limpio y silicio funcionalizado con APTES (ver figura 4.3 b) se observa cómo un mayor crecimiento del óxido en la dirección vertical conlleva una menor difusión lateral. Esto justifica que los óxidos fabricados sobre APTES tengan una anchura inferior a los fabricados sobre silicio limpio en idénticas condiciones.

4.3 Resultados

4.3.1 Estudio de la adherencia de las moléculas de ferritina sobre los distintos sustratos empleados.

Se estudiará la adhesión de las moléculas de ferritina sobre distintas superficies. El objetivo de este estudio es la elaboración de una estrategia para la deposición preferencial de estas biomoléculas sobre lugares específicos del sustrato controlando las interacciones electrostáticas existentes entre las moléculas y las distintas superficies empleadas.

A diferencia de las moléculas Mn₁₂-bet, que exhiben una carga positiva debido a los 16 grupos betaína que rodeaban la molécula, la ferritina

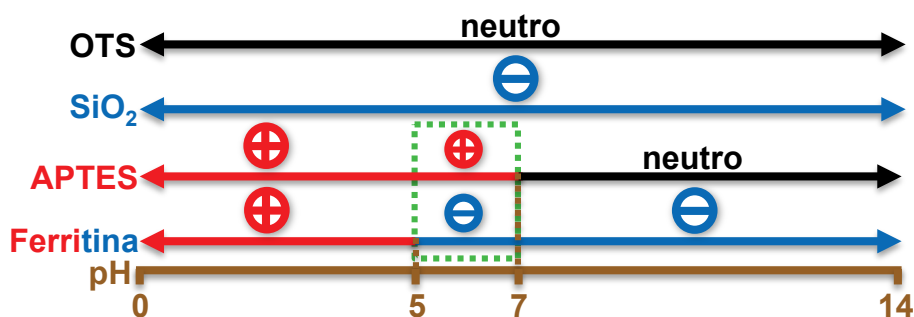


Figura 4.4: Dependencia con el pH de la densidad de carga que presentan las biomoléculas y las distintas superficies empleadas.

tiene un carácter anfótero debido al gran número de aminoácidos que la integran. Los grupos amino y carboxilo de los aminoácidos de la ferritina definirán el comportamiento ácido o básico de la molécula según el pH del medio en que se encuentre. Valores de pH por encima de su *punto isoeléctrico*² ($pI = 4,5$) provocan la reducción de los grupos carboxilo y una densidad de carga negativa en la ferritina, mientras que para valores de pH por debajo del pI los grupos amino de los aminoácidos se protonan confiriéndole a la ferritina una densidad de carga positiva [39].

La figura 4.4 muestra la relación entre la densidad de carga de las moléculas de ferritina y las superficies sobre las que se depositarán con respecto al pH del medio en que se encuentren [44].

A continuación se detallará la interacción electrostática existente entre las moléculas de ferritina y las distintas superficies para los distintos valores del pH empleados en las deposiciones:

1. Silicio limpio: Tras su limpieza, las superficies de silicio (100) quedan cubiertas por una capa de óxido nativo de un espesor de unos 3 nm y un coarrugado de 1,2 nm. Este óxido superficial y la presencia de grupos hidroxilo le conferirán a estas superficies una leve densidad de carga negativa [19].

²Punto isoeléctrico (pI): Valor de pH para el cual una sustancia anfótera tiene una carga neta nula.

2. Patrones de óxido de silicio fabricados mediante LON: En la Nanolitografía por Oxidación Local la fabricación de motivos de óxido conlleva el almacenado de cargas negativas en el interior del mismo a lo largo del proceso de oxidación [1]. Estas cargas, responsables de la saturación de la reacción de oxidación, interaccionarán electrostáticamente de manera atractiva con el Mn₁₂-bet.
3. Silicio funcionalizado con grupos amino (NH₂): Las terminaciones en grupos amino (NH₂) de las monocapas autoensambladas de moléculas de APTES sobre la superficie de óxido nativo de los sustratos de silicio son fácilmente protonables. Gracias a la protonación de estas superficies las terminaciones NH₂ pasarán a ser NH₃⁺ al ganar un protón procedente de un medio ligeramente ácido con el que entren en contacto. Estas superficies, tras su protonación por contacto con el agua a pH 6,5, exhibirán una densidad de carga positiva, por lo que mantendrán una interacción electrostática repulsiva con las moléculas de ferritina.
4. Silicio funcionalizado con grupos metilo (CH₃): El marcado carácter apolar e hidrófobo de los grupos CH₃ propios de las funcionalizaciones con OTS evitan la adhesión de las moléculas de ferritina debido a la polaridad de la misma para cualquier valor del pH.

4.3.2

Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH ácido sobre motivos fabricados mediante oxidación local.

Las interacciones químicas y electrostáticas entre las moléculas de ferritina y las diversas superficies ya ha sido utilizada con anterioridad para permitir la deposición de estas biomoléculas en monocapas [20, 21, 22] y regiones predeterminadas de un sustrato [16, 23, 24].

Empleando los resultados obtenidos en el estudio de la adherencia de las moléculas de ferritina sobre las distintas superficies para los di-

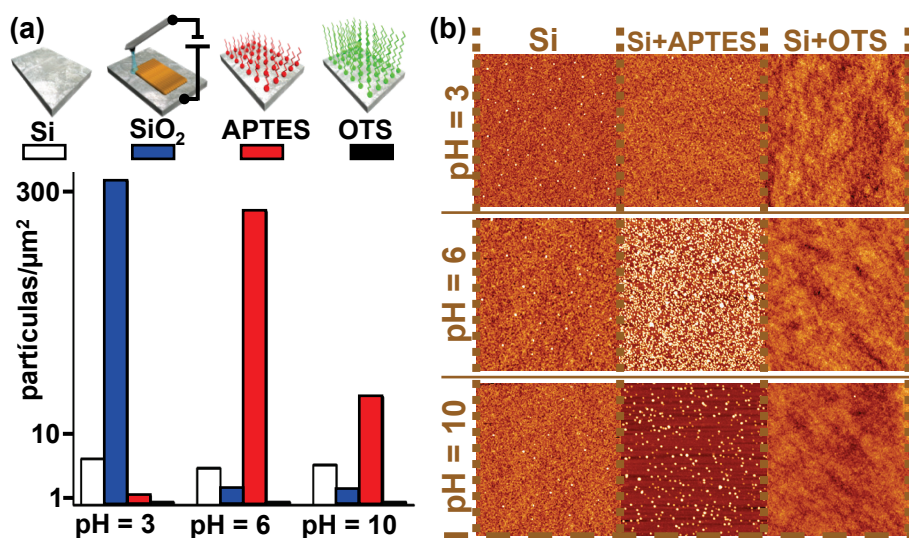


Figura 4.5: Estudio de la densidad de biomoléculas depositadas sobre los diferentes superficies empleadas en función del pH de la disolución empleada en la deposición.

(a) Diagrama de barras de las densidades de ferritina encontradas sobre las superficies estudiadas tras su deposición a distintos valores de pH.

(b) Imágenes AFM de zonas representativas de los substratos con los que se obtuvieron los valores representados en (a).

ferentes valores del pH en el apartado anterior se elaborarán una serie de estrategias para el posicionamiento a nanoescala de las biomoléculas sobre determinadas regiones de las muestras empleadas. Para lograr este nanoposicionamiento se utilizarán las interacciones electrostáticas que las biomoléculas y las superficies mantienen entre sí.

La figura 4.6 muestra el proceso de deposición preferencial de ferritina sobre patrones de SiO₂ fabricados con el AFM. Este proceso se basa en el bajo número de moléculas de ferritina depositadas sobre superficies de silicio funcionalizadas con APTES a pH 3. Esta baja adhesión se obtiene para valores de pH menores del pI de la ferritina, cuando tanto los aminoácidos de la corteza proteica de las moléculas de ferritina como las superficies de APTES quedan cargados positivamente. En la figura 4.6 c y 4.6 d se aprecia la gran preferencialidad del proceso de posicionamiento a pH ácido incluso para altas densidades de moléculas de ferritina depositada (distancia media intermolecular ~ 18 nm). La conservación estructural de las moléculas depositadas se demuestra en la imagen de fase de alta resolución mostrada en la figura 4.6 e.

4.3.3

Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro sobre motivos fabricados mediante oxidación local.

Según los resultados obtenidos en el estudio de la adhesión de las moléculas de ferritina sobre las superficies de OTS esta monocapa terminada en grupos metilo no ejerce ninguna interacción electrostática con las ferritinas para ningún valor pH de la disolución. Esto se debe al carácter apolar de la superficie, así como a su alta hidrofobicidad, las biomoléculas de ferritina no se adhieren sobre superficies funcionalizadas con OTS. Este hecho se aprovechará para proponer un método de deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro.

La figura 4.7 a muestra esquemáticamente el método seguido para depositar moléculas de ferritina sobre motivos de SiO₂ fabricados mediante

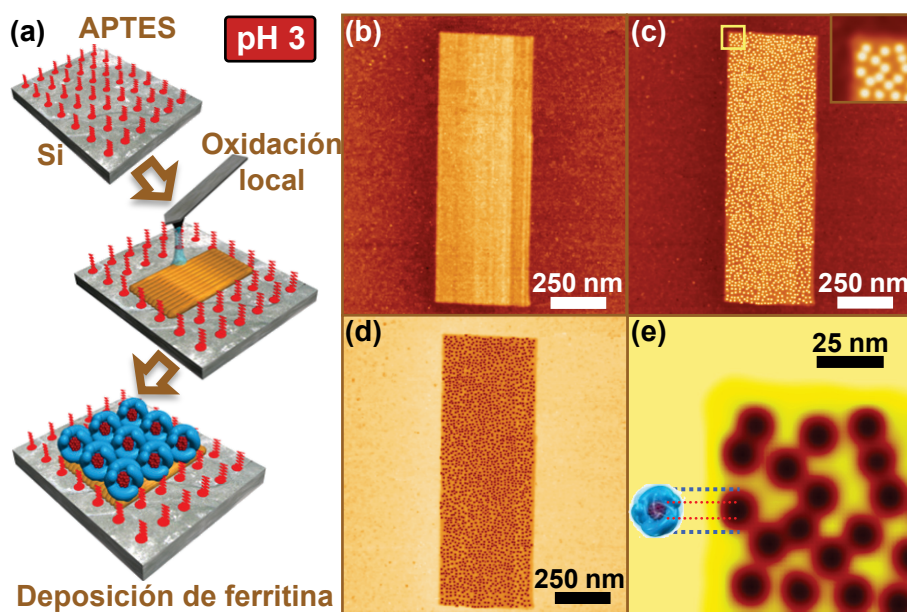


Figura 4.6: Confinamiento a nanoescala de las moléculas de ferritina depositadas a pH 3 sobre motivos de SiO_2 fabricados mediante Nanolitografía por Oxidación Local sobre una muestra de silicio funcionalizado con APTES.

(a) Esquema del proceso seguido para provocar la deposición con precisión nanométrica de moléculas de ferritina sobre motivos de SiO_2 fabricados mediante LON en un sustrato de silicio funcionalizado con APTES.

(b) Imagen AFM de un franja de SiO_2 fabricada con LON sobre una monocapa autoensamblada de APTES en un sustrato de silicio.

(c) Imagen AFM de la franja mostrada en (b) tras la deposición de una disolución pH 3 de moléculas de ferritina 1 M durante 1 min. En el detalle puede apreciarse el control en la deposición gracias a la imagen AFM de alta resolución de la esquina de la franja enmarcada.

(d) Imagen de fase correspondiente a la franja mostrada en (c) .

(e) Imagen de fase correspondiente a la zona enmarcada en (c) donde es posible apreciar la corteza y el núcleo de las moléculas de ferritina depositadas.

LON. En primer lugar se fabrica una franja de óxido sobre una superficie de silicio funcionalizada con grupos metilo, superficie sobre la que las ferritinas tienen una bajísima adherencia. Tras su fabricación, el patrón de SiO_2 se funcionaliza con APTES. Al depositar moléculas de ferritina, a pH 6,5, estas son dirigidas para su posicionamiento sobre las franjas de óxido cubiertas con APTES por la atracción electrostática existente entre ambas. Las moléculas que accidentalmente queden depositadas sobre la superficie de OTS durante la deposición son eliminadas por completo con el enjuague que se realiza tras la deposición. La figura 4.7c demuestra cómo se obtiene una preferencialidad en la deposición igual de eficiente que la obtenida mediante el método descrito en el apartado 4.3.2. La precisión en el posicionamiento se observa en la figura 4.7e, donde se ha podido confinar unidimensionalmente a las moléculas de ferritina empleando líneas de SiO_2 de 8 nm de anchura fabricadas mediante la oxidación local de la superficie APTES subyacente.

4.3.4

Estudio de la reversibilidad del proceso de deposición.

El pH es un factor clave en el control de las interacciones electrostáticas entre las moléculas de ferritina y las diferentes superficies [44]. De manera que mediante la modificación del valor del pH del medio la ferritina puede pasar de mantener una atracción electrostática con una superficie a ser repelida por la misma. Por ejemplo, como muestra la figura 4.8a, si se depositan moléculas de ferritina $\text{pH } 6 > \text{pI}$ (con una densidad de carga negativa) sobre una superficie aminoprotonada (con densidad de carga positiva) se obtienen una elevada cantidad de moléculas depositadas. En caso de que esta superficie aminoprotonada cubierta con moléculas de ferritina se sumerja en el seno de una disolución a $\text{pH } 3 < \text{pI}$, la densidad de cargas de la ferritina pasará de negativa a positiva, siendo repelida electrostáticamente por la superficie aminoprotonada, lo que conllevará su separación de la superficie como puede verse en la figura 4.8b. La superficie funcionalizada con grupos amino no ha visto modi-

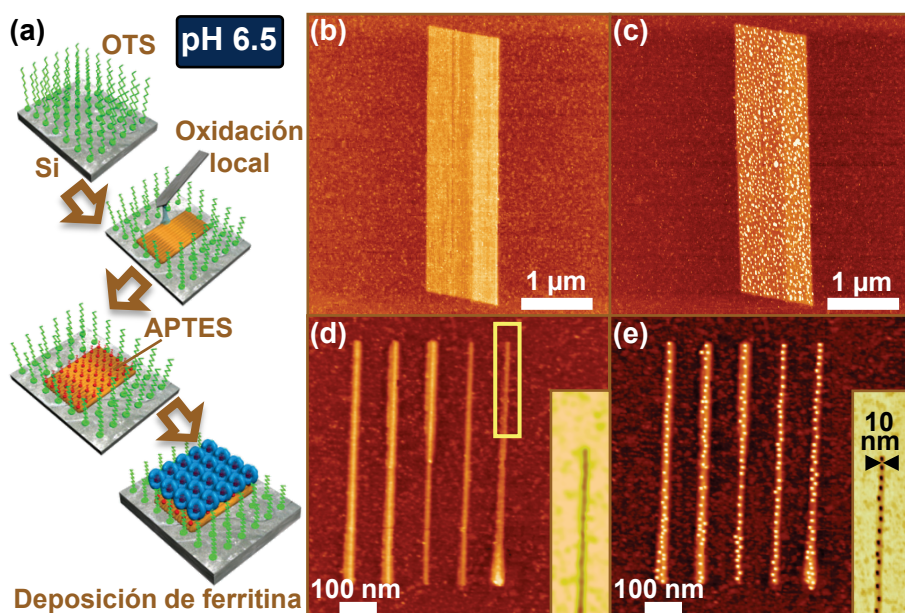


Figura 4.7: Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH 6,5 combinando la funcionalización de superficies y la Nanolitografía por Oxidación Local.

(a) Esquema del proceso seguido para provocar la deposición preferencial de moléculas de ferritina sobre motivos de SiO_2 funcionalizados con APTES en una superficie de silicio funcionalizada con OTS.

(b) Imagen AFM de una franja de SiO_2 fabricada con LON sobre una monocapa autoensamblada de OTS en un substrato de silicio.

(c) Franja mostrada en (b) tras su funcionalización con APTES y la deposición de una disolución pH 6,5 de moléculas de ferritina 1 mM durante 1 min.

(d) Imagen AFM de un patrón de 5 líneas paralelas fabricado con LON sobre un substrato de silicio funcionalizado con OTS.

(e) Confinamiento unidimensional de las moléculas de ferritina tras la funcionalización con APTES de los motivos de (d) y la deposición de una disolución de ferritina 1 mM durante 1 min.

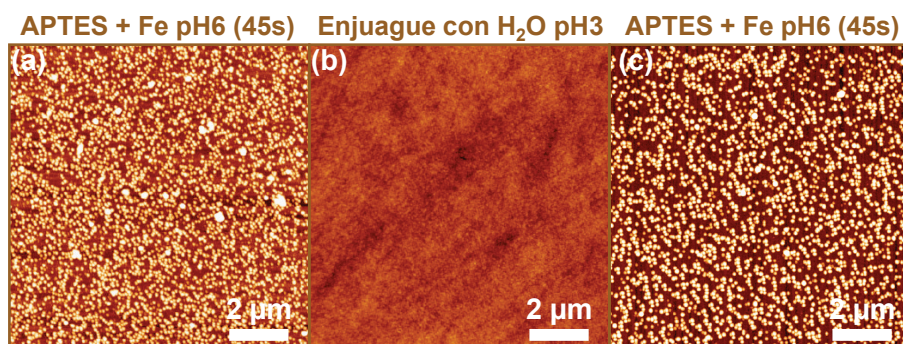


Figura 4.8: Comprobación de la reversibilidad del proceso de deposición preferencial de biomoléculas en base al pH de la disolución.

- (a) Imagen AFM de una superficie aminoprotonada tras la deposición de una disolución pH 6 de ferritina 1 mM durante 1 min.
(b) Eliminación completa de las moléculas depositadas en (a) mediante el enjuague en medio tamponado a pH 3.
(c) Recuperación de las biomoléculas perdidas en (b) al repetir sobre la muestra la deposición realizada en (a).

ficadas ni su estructura ni sus propiedades al cambiar el pH del medio de 6 a 3. Por esto, de repetirse la deposición de moléculas de ferritina a pH 6 > pI las moléculas de ferritina se adhieren sobre la superficie con la misma eficiencia que antes (ver figura 4.8 c). Este experimento muestra que la adhesión selectiva de biomoléculas sobre superficies controlada por el valor del pH del medio es un proceso reproducible y reversible.

4.3.5

Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro sobre superficies de cm²

La fabricación de patrones de SiO₂ mediante LON es un proceso secuencial lo que impide su uso para la fabricación de motivos a lo largo de áreas de cm². Para poder extender los métodos de ordenamiento de las moléculas de ferritina a lo largo de regiones macroscópicas se recurrirá a las técnicas de litografía basadas en el empleo de sellos blandos (Soft Lithographies). Estas técnicas de nanofabricación permitirán extrapolar

los resultados obtenidos sobre los dominios fabricados mediante litografía de oxidación local a lo largo de superficies de cm^2 .

4.3.5.1. Deposición preferencial de ferritina a pH neutro mediante la funcionalización secuencial de OTS y APTES

El proceso de deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro desarrollado en el apartado 4.3.3 sobre motivos de dimensiones nanométricas se ha extrapolado a superficies de cm^2 . Para ello se empleó la funcionalización con OTS mediante impresión por microcontacto (μCP). La figura 4.9 a muestra una región de $20 \times 20 \mu\text{m}$ perteneciente a una muestra de silicio limpio funcionalizada con grupos metilo en las regiones donde se formó un menisco de OTS entre los motivos de un sello de PDMS y la superficie durante el proceso de estampado. En la figura 4.9 c se muestra un perfil de la superficie funcionalizada donde puede comprobarse que la periodicidad de los motivos funcionalizados corresponde con la periodicidad del sello de PDMS con que se realizó la funcionalización. Así mismo, puede comprobarse en dicho perfil cómo el valor de la altura de la monocapa de OTS se corresponde con el valor típico de la longitud de una molécula de OTS ($\sim 2,43 \text{ nm}$) indicando el buen autoensamblado de la funcionalización. La diferencia composicional entre las superficies funcionalizadas con OTS y la superficie de silicio limpio que no ha sido funcionalizada provoca un gran contraste en las medidas de fase (ver figura 4.9 b).

Tras la creación de motivos sobre la superficie funcionalizando con grupos metilo por μCP es necesario funcionalizar con APTES las zonas de silicio limpio de la muestra a fin de provocar la deposición preferencial de las moléculas de ferritina sobre las regiones con funcionalización amino a pH 6,5.

La funcionalización con APTES de los sustratos que han sido previamente funcionalizados con OTS mediante μCP produce el recubrimiento total de la superficie de silicio con franjas funcionalizadas con OTS y APTES alternativamente.

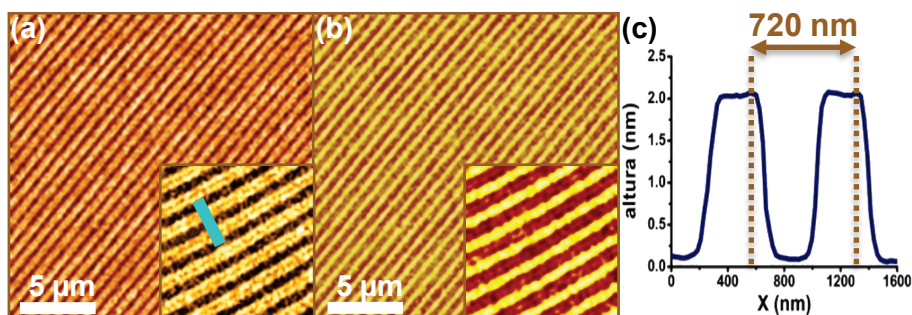


Figura 4.9: Funcionalización selectiva de superficies de silicio de cm^2 con OTS mediante μCP .

(a) Imagen AFM de la topografía de un sustrato de silicio tras su funcionalización con OTS replicando los motivos del sello de PDMS con el que se realizó la funcionalización. En el detalle se observa un zoom de $25\text{ }\mu\text{m}^2$ de la misma superficie.

(b) Imagen AFM de fase correspondiente a la imagen mostrada en (a). En el detalle se observa su correspondiente zoom de $25\text{ }\mu\text{m}^2$.

(c) Perfil topográfico a lo largo de la dirección marcada en (a). Los patrones transferidos como funcionalización al sustrato mantienen la periodicidad del sello con que se generaron.

Al depositar moléculas de ferritina a pH 6,5 sobre esta superficie se logrará el confinamiento de las biomoléculas depositadas a lo largo de las franjas funcionalizadas con grupos amino, como puede verse en la figura 4.10. Este método de deposición conlleva la formación de patrones periódicos densamente poblados de moléculas de ferritina depositadas con una gran precisión (ver figura 4.10 c).

4.3.5.2. Duplicación en la resolución del método mediante el control de la presión ejercida sobre el sello en el estampado

La técnica de litografía por microcontacto basa su resolución en su capacidad para confinar entre las protrusiones de un sello blando y la superficie de contacto los meniscos líquidos gracias a los cuales se realiza la impresión. Aunque esta técnica se ideó para confinar con la superficie de contacto un único menisco líquido por protrusión en el sello es posible aumentar la resolución de la técnica confinando hasta dos meniscos por

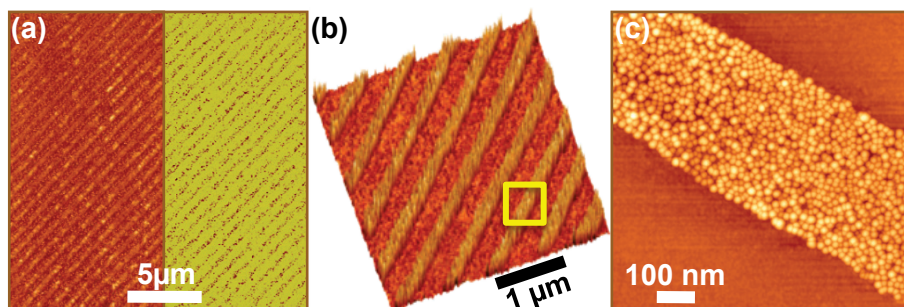


Figura 4.10: Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro sobre superficies de silicio de cm^2 mediante funcionalización por μCP .

(a) Imágenes AFM de topografía (izquierda) y fase (derecha) de una muestra funcionalizada alternando líneas con funcionalización metilo (sin moléculas depositadas) y amino (con una alta densidad de partículas por unidad de área).

(b) Representación tridimensional de un zoom obtenido en (a).

(b) Imagen AFM de alta resolución de la región enmarcada en (b). La densidad de biomoléculas contenidas en las líneas funcionalizadas con grupos amino es muy alta, mientras que la densidad de partículas en las regiones funcionalizadas con grupos metilos es prácticamente nula.

cada motivo en sello mediante el control de la presión ejercida por el sello sobre la muestra. Para conseguir este efecto se presionará firmemente el sello contra la muestra y se reducirá la presión después. Esta reducción de la presión ejercida vacía la parte central del menisco inicial propiciando la formación de dos meniscos líquidos entre los extremos del motivo de PDMS y la superficie de contacto. Tal y como muestra la figura 4.11 c el número de patrones fabricados por cada motivo en el sello de PDMS se ha duplicado al igual que la resolución del método.

Tras la funcionalización con APTES de las regiones de la muestra que no quedaron cubiertas con la funcionalización de OTS en la figura 4.11 se obtiene una superficie de silicio funcionalizada en su totalidad a base de franjas de OTS y APTES con una resolución que duplica a la obtenida en el apartado 4.3.5.1. La figura 4.12 muestra el confinamiento de las moléculas de ferritina depositadas depositadas durante 1 min a pH 6,5 sobre esta superficie a lo largo de las regiones funcionalizadas con APTES. Como se observa en dicha figura, mediante un control de la presión ejercida sobre

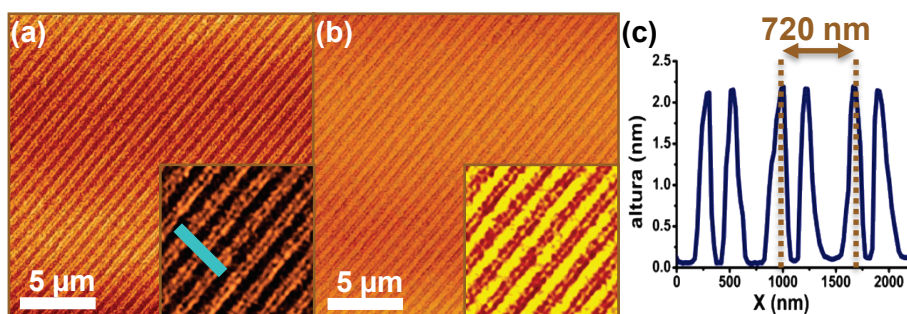


Figura 4.11: Duplicación en la resolución de la funcionalización selectiva de superficies de silicio de cm^2 con OTS mediante μCP a presión controlada.

(a) Imagen AFM de la topografía de un substrato de silicio tras su funcionalización con OTS duplicando la transferencia de motivos mediante el control de la presión ejercida durante el microcontacto. En el detalle se observa un zoom de $25 \mu\text{m}^2$ de la misma superficie.

(b) Imagen AFM de fase correspondiente a la imagen mostrada en (a). En el detalle se observa su correspondiente zoom de $25 \mu\text{m}^2$.

(c) Perfil topográfico a lo largo de la dirección marcada en (a). Debido al control de la presión ejercido durante el microcontacto tan sólo los laterales de los motivos del sello son transferidos como funcionalización a la muestra duplicándose la cantidad de motivos transferidos.

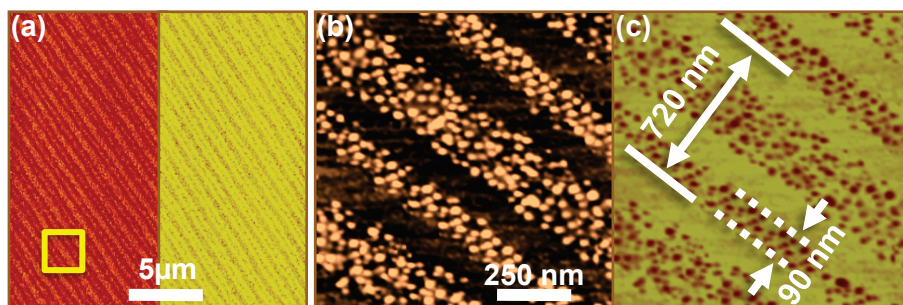


Figura 4.12: Deposición preferencial de moléculas de ferritina a pH neutro sobre superficies de cm^2 combinando la funcionalización secuencial con OTS y APTES y la técnica de μCP a presión controlada.

- (a) Imagen de topografía (izquierda) y fase (derecha) de una superficie de silicio (100) funcionalizada alternativamente con grupos amino y metilo sobre la que se han depositado preferencialmente moléculas de ferritina.
 (b) Imagen AFM de alta resolución de (a).
 (c) Imagen de fase correspondiente a (b). Puede comprobarse cómo el valor de la periodicidad entre líneas iguales mantiene el valor de la periodicidad exhibida por los motivos del sello de PDMS.

el sello durante el estampado de la funcionalización puede conseguirse el nanoposicionamiento de las moléculas de ferritina con una resolución de 90 nm.

4.3.5.3. Estampado directo de las moléculas de ferritina mediante su absorción en sellos de PDMS.

Los procesos ideados hasta el momento para lograr el nanoposicionamiento de las moléculas de ferritina sobre superficies de silicio implican el uso de distintas funcionalizaciones para lograr una deposición preferencial de las ferritinas. Con el objeto de simplificar el método y hacerlo más universal se ha procedido a realizar un estampado directo de las moléculas de ferritina mediante sellos de PDMS. Este proceso se resume en los siguientes pasos:

1. La absorción de las moléculas de ferritina en el interior de los sellos de PDMS a pH neutro.

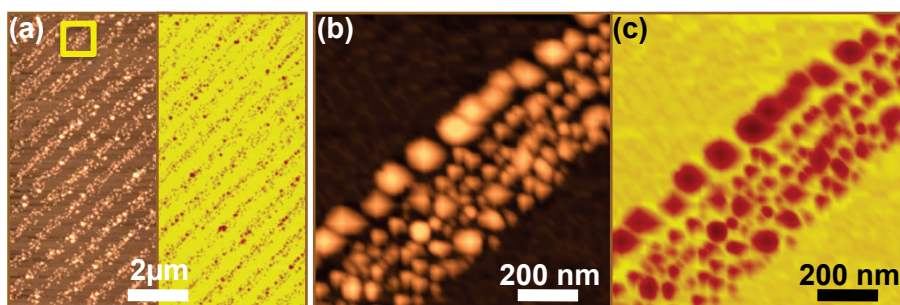


Figura 4.13: Deposición preferencial de biomoléculas sobre superficies con funcionalización amino mediante μ CP.

(a) Imágenes AFM de topografía (izquierda) y fase (derecha) de una superficie de silicio funcionalizado con grupos amino sobre los que se ha estampado un sello con biomoléculas absorbidas.

(b) Imagen AFM de alta resolución correspondiente a la región enmarcada en (a).

(c) Imagen de fase correspondiente a (b).

2. El estampado de los sellos sobre sustratos de silicio funcionalizados con APTES.
3. El enjuague y secado de la muestra.

Al igual que en los casos anteriores, este método hace uso de la atracción electrostática existente entre las moléculas de ferritina y el APTES a pH neutro.

Como se observa en la figura 4.13 esta técnica permite obtener nanoestructuras moleculares con la misma resolución y periodicidad que las obtenidas con métodos anteriores (comparar con la figura 4.10) evitando tener que realizar la doble funcionalización $OTS/APTES$.

4.3.5.4. Alta precisión en el posicionamiento de las biomoléculas mediante "Controlled Dewetting"

El método de estampado directo de moléculas de ferritina embebidas en sellos de PDMS tiene como desventaja la formación de clusters moleculares como consecuencia de la presión ejercida por el sello sobre la superficie de la muestra. Para solventar dicha desventaja y llevar al límite

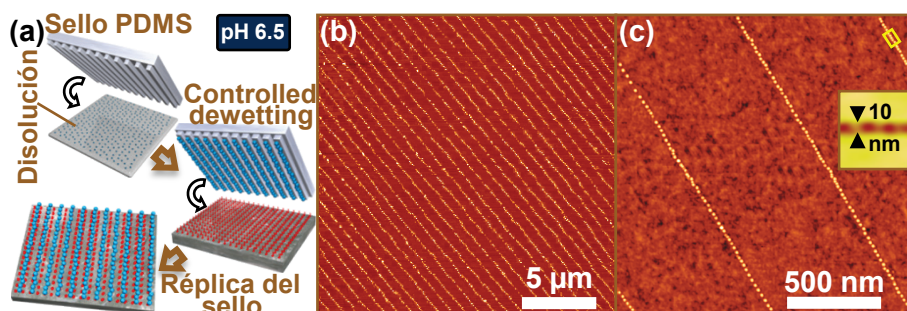


Figura 4.14: Confinamiento espacial unidimensional en la deposición de moléculas de ferritina mediante *Controlled Dewetting*.

(a) Esquema del proceso seguido para la deposición preferencial unidimensional de moléculas de ferritina.

(b) Imagen AFM de $400\ \mu\text{m}^2$ de una superficie con funcionalización amino sobre la que se han depositado moléculas de ferritina mediante la técnica de *Controlled Dewetting*.

(c) Imagen AFM de alta resolución que muestra las ferritinas ordenadas en líneas de una molécula de ancho.

la resolución de esta técnica se ha recurrido al concepto de "Controlled Dewetting" [53, 55]. El nuevo proceso de deposición puede resumirse en los siguientes pasos (ver figura 4.14 a) :

1. La absorción controlada de moléculas de ferritina con un sello de PDMS.
2. El estampado del sello sobre un sustrato de silicio funcionalizado con APTES minimizando la presión de contacto ejercida.
3. Enjuague y secado de la muestra.

El control en la presión ejercida por el sustrato sobre la muestra permite que se formen unos delgados meniscos líquidos entre los motivos del sello y la superficie de APTES. Estos meniscos serán los encargados de realizar la deposición molecular sobre las regiones que ocupan. La figura 4.14 b muestra cómo esta técnica permite el confinamiento espacial unidimensional de las moléculas de ferritina a lo largo de superficies de cm^2 .

4.3.6

Reducción controlada del tamaño de las partículas depositadas mediante plasma de oxígeno

Una vez comprobada la posibilidad de depositar moléculas de ferritina sobre dominios nanométricos a lo largo de superficies de cm^2 se estudiará la reducción de las partículas contenidas en su núcleo sin perder el posicionamiento conseguido en el proceso de deposición.

Para modificar la estructura de las biomoléculas y permitir la liberación de la carga inorgánica que llevan en su interior se ha recurrido a un proceso de desnaturalización proteica conocido como pirólisis [60, 59]. Este proceso permite la completa eliminación de la apoferritina mediante el calentamiento de la muestra a 500° en atmósfera de O_2 durante 10 min. Las figuras 4.15 (a y b) muestran en su parte izquierda la reducción de 12 a 7 nm de la partículas depositadas sobre la muestra. Esta reducción de tamaño se debe a la eliminación de la apoferritina (ver figura 4.1). El proceso de pirólisis, como muestra la figura 4.15 b, produce una reducción en la densidad de nanopartículas depositadas sobre la muestra del 30 %. Esta reducción del número de partículas sobre la muestra es debida a las duras condiciones con las que se ha realizado el proceso de pirólisis para asegurar la completa eliminación de la apoferritina. Para mantener constante el número de partículas sobre la superficie será necesario atenuar la intensidad del proceso de pirólisis y prolongar su duración, a fin de garantizar la completa eliminación de la corteza proteica de las moléculas de ferritina.

Tras la eliminación de la apoferritina los núcleos de óxido de hierro quedan dispuestos en las mismas posiciones que tenían antes del ataque. Para reducir el tamaño de estos núcleos sin modificar su posición se realizará un ataque químico mediante plasma de oxígeno con RIE. La figura 4.15 a muestra cómo el tamaño de los núcleos de las moléculas de ferritina se reducen a medida que se somete a las biomoléculas a un ataque con plasma de oxígeno tras la eliminación de la apoferritina mediante el proceso de pirólisis. La figura 4.15 b muestra cómo la reducción de los

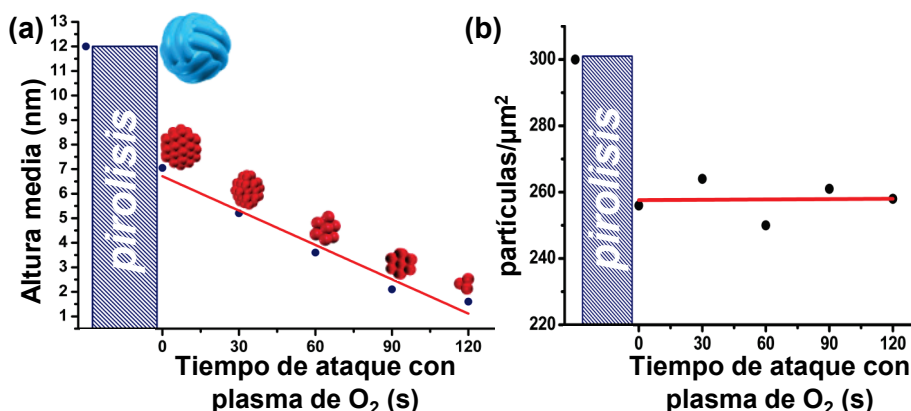


Figura 4.15: Estudio de la reducción de tamaño de las biomoléculas depositadas mediante ataque por plasma de O_2 .

(a) Altura media de las partículas medidas con el AFM en función del tiempo de exposición de la muestra a plasma de oxígeno.

(b) Evolución de la densidad de partículas presentes en la muestra en función de la duración de los ataques por plasma de O_2 a los que se sometió la muestra.

núcleos de ferritina mediante ataque químico con plasma de oxígeno no modifica la densidad de partículas depositadas.

La reducción progresiva del tamaño de las nanopartículas antes y después de su tratamiento mediante pirólisis y plasma de oxígeno puede verse en la figura 4.16. Las imágenes de fase tomadas tras el nanoposicionamiento de las moléculas de ferritina muestra el contraste entre la corteza orgánica y su núcleo inorgánico (ver figura 4.16 b). Estas moléculas tienen un tamaño inicial de 12 nm, eliminando los efectos de convolución de la punta [35, 36]. Con el proceso de pirólisis la apoferritina desaparece, así como su contraste en fase. Tras 120 s de exposición a plasma de oxígeno RIE, los núcleos de óxido de hierro de la ferritina ven reducido su tamaño hasta 1,6 nm. De esta forma queda demostrado cómo el método de nanoposicionamiento ideado no sólo permite llevar nanopartículas a regiones específicas de una muestra con gran precisión, sino que además hace posible la modificación de su radio sin perder la posición.

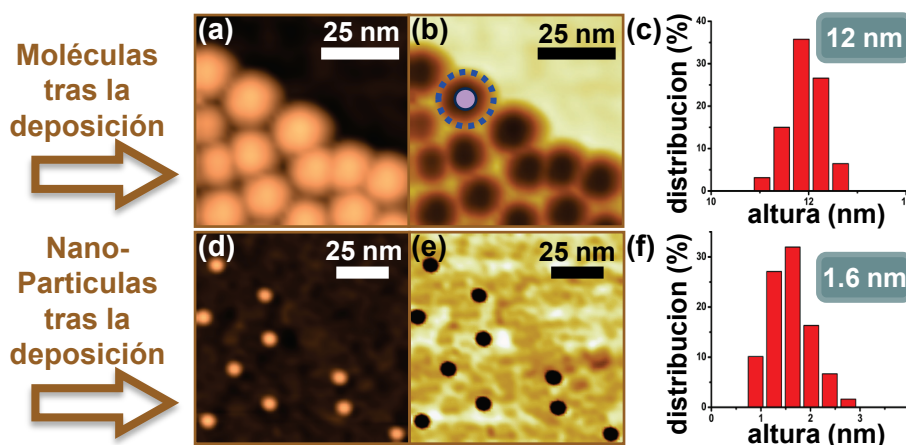


Figura 4.16: Moléculas de ferritina antes y después de la reducción de su tamaño mediante un proceso de pirólisis y la exposición a plasma de oxígeno.

(a) Imagen AFM de topografía y fase (b) de un borde de franja tras la deposición preferencial de ferritina. Puede observarse cómo las moléculas de ferritina cubren completamente el motivo sobre el que se encuentran. (c) Altura media de las moléculas de ferritina en (a). La ferritina al no haber sido sometida aún a ningún tratamiento reductor muestra una altura media entorno a su valor teórico, 12 nm.

(d) Imagen AFM de topografía y fase (e) de un borde de franja tras la eliminación de la apoferritina mediante pirólisis y la reducción del núcleo inorgánico de la ferritina con el ataque mediante plasma de oxígeno durante 120 s.

(f) Altura media de las partículas en (d). Obsérvese cómo tras el proceso de pirólisis la envoltura proteica de la ferritina se pierde por completo y cómo tras el ataque con plasma de oxígeno el núcleo de las ferritinas reduce su tamaño desde sus 7 nm de valor teórico hasta los 1,6 nm.

4.3.7

Estudio de las propiedades magnéticas de la ferritina mediante Microscopía de Fuerzas Magnéticas.

Para comprobar que el método de nanoposicionamiento ideado no modifica ni la estructura ni las propiedades de las moléculas depositadas las muestras con nanoestructuras moleculares se sometieron a un análisis mediante Microscopía de Fuerzas Magnéticas (MFM).

Las moléculas de ferritina contienen un núcleo de hierro que le confiere a la ferritina un momento magnético $\mu_{ferritina} \approx 345 \mu_B$, donde μ_B es el magnetón de Bohr³. Para comprobar la posibilidad de utilizar estas biomoléculas como centros de almacenaje de información magnética se han confinado las moléculas de ferritina en franjas de ~ 360 nm de ancho sobre una superficie de silicio empleando el método de estampado directo descrito en el apartado 4.3.5.3. La figura 4.17 muestra los resultados obtenidos al realizar las medidas de MFM a distintas alturas sobre las nanoestructuras moleculares. Las medidas MFM se realizaron manteniendo la punta del microscopio a una altura constante del sustrato de 20 y 50 nm pudiéndose detectar la contribución magnética de las moléculas con diferentes intensidades inversamente proporcionales a la altura del escaneo [57] (figuras 4.17 a y 4.17 b).

Para comprobar que la señal detectada en la figura 4.17 es debida únicamente al magnetismo de los núcleos de hierro de las moléculas de ferritina es necesario la realización de ciertos experimentos de control. Con el objeto de comprobar que la señal magnética detectada en las figuras 4.17 b y 4.17 c no guarda relación con la topografía de la muestra ni con el contraste composicional entre las moléculas y el sustrato se han

³El magnetón de Bohr (μ_B) es una constante física relacionada con el momento magnético que recibe su nombre del físico Niels Bohr. Se puede expresar en términos de otras constantes elementales como $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ donde e es la carga elemental, \hbar es la constante de Planck reducida, m_e es la masa del electrón en reposo y c la velocidad de la luz en el vacío. En el sistema internacional de unidades su valor aproximado es: $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$. El momento dipolar magnético de un electrón es aproximadamente un magnetón de Bohr.

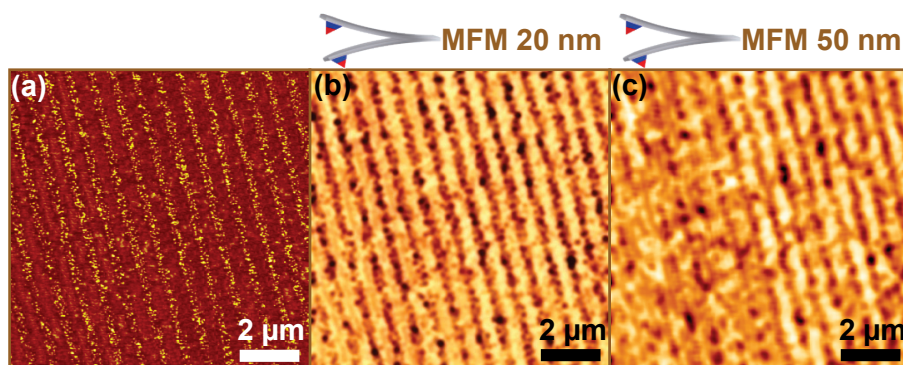


Figura 4.17: Caracterización de los motivos mediante Microscopía de Fuerzas Magnéticas.

(a) Imagen AFM de topografía de una superficie de silicio con funcionalización amino sobre la que se han depositado moléculas de ferritina mediante μ CP.

(b) Imagen MFM obtenida al escanear la superficie (a) a una distancia constante de 20 nm. Las regiones oscuras de la imagen corresponden a la señal magnética que proviene de los núcleos de hierro de la ferritina.

(c) Imagen MFM con la punta del microscopio escaneando la superficie a una distancia constante de 50 nm. La señal magnética pierde intensidad respecto a (b) debido a la mayor distancia a la que se realiza el escaneo.

repetido las medidas MFM sobre sustratos de óxido de indio estaño (ITO) cubiertos con puntos cuánticos de InSb. Estas nanoestructuras tienen un tamaño medio de ~ 30 nm de anchura y ~ 17 nm de altura. Como muestra la figura 4.18 aún cuando las medidas de fase revelan la existencia de un contraste composicional entre los puntos cuánticos y el sustrato las medidas MFM no reflejan señal alguna proveniente de la muestra. Las medidas MFM sobre puntos cuánticos se realizaron a 20 nm de altura, distancia a la que se obtenía una imagen nítida al medir la señal magnética de las nanoestructuras de ferritina.

Por último, para comprobar que las medidas MFM de las nanoestructuras de ferritina sólo dependen de la interacción de las mismas con la punta magnética con que se realizaron las medidas MFM, se han realizado medidas MFM de clusters de ferritina con la punta polarizada en sus dos configuraciones posibles:

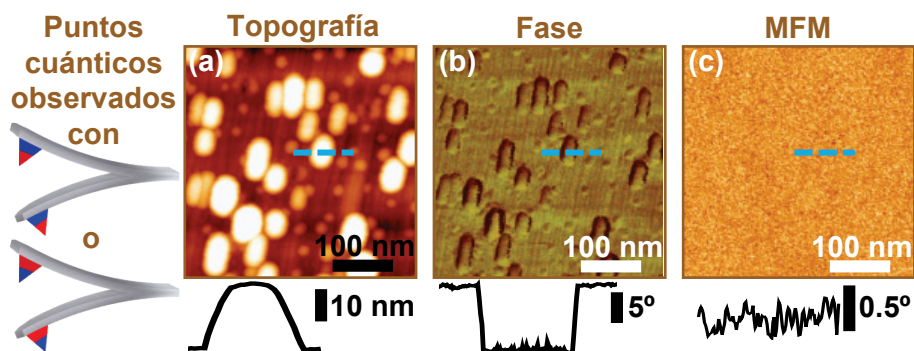


Figura 4.18: Medida de control: Caracterización de puntos cuánticos de InSb sobre ITO mediante MFM.

(a) Imagen AFM de una muestra de puntos cuánticos de InSb crecidos sobre ITO mediante epitaxia de haces moleculares. Como se aprecia en el perfil topográfico del motivo señalado las dimensiones de estos puntos cuánticos son mayores a las exhibidas por las moléculas de ferritina.

(b) Imagen de fase correspondiente a la imagen mostrada en (a).

(c) Imagen MFM obtenida a una distancia constante de 20 nm de la muestra. La intensidad de la señal magnética recibida por la punta es prácticamente nula. Los resultados mostrados se reproducen empleando en la caracterización por MFM puntas polarizadas en distintos sentidos.

- La figura 4.19 muestra el contraste oscuro con el que se detecta la señal magnética de los dominios de ferritinas cuando la punta del microscopio con que se han tomado las medidas MFM está polarizada en sentido sur-norte.
- La figura 4.20 muestra cómo el contraste que representa la señal magnética de los dominios de ferritinas sobre el sustrato se ha invertido en comparación con el mostrado en la figura 4.19. Esta inversión en el contraste es debida al cambio de sentido en la polarización de la punta del microscopio (en este caso la punta se polarizó en sentido norte-sur).

Estas medidas de control garantizan que las medidas MFM realizadas sobre las moléculas de ferritina después de su nanoposicionamiento reflejan únicamente la señal magnética procedente de sus núcleos de hierro. Esto demuestra que las nanopartículas que se han depositado con los

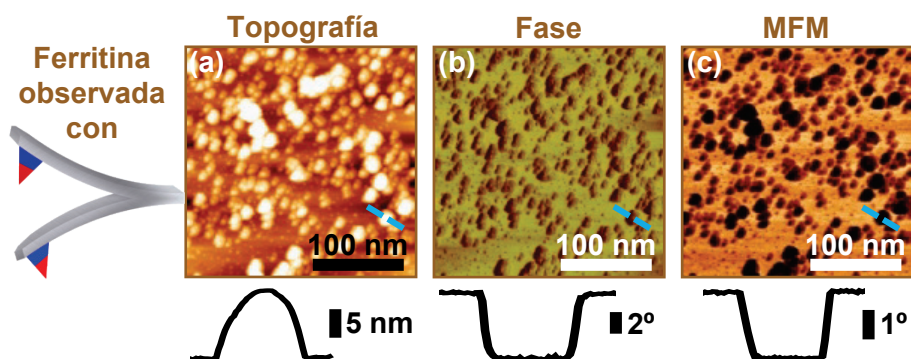


Figura 4.19: Medida de control: Caracterización MFM de la ferritina polarizando la punta en sentido sur-norte.

- (a) Imagen topográfica de agregados de ferritina depositados sobre una superficie de silicio (100).
 (b) Imagen de fase correspondiente a la imagen mostrada en (a).
 (c) Imagen MFM obtenida a una distancia constante de 20 nm entre la punta y la muestra. Los agregados de ferritina han sido caracterizados mediante MFM con una punta polarizada en sentido norte-sur, obteniéndose unas imágenes de las ferritinas oscuras respecto al fondo de la imagen.

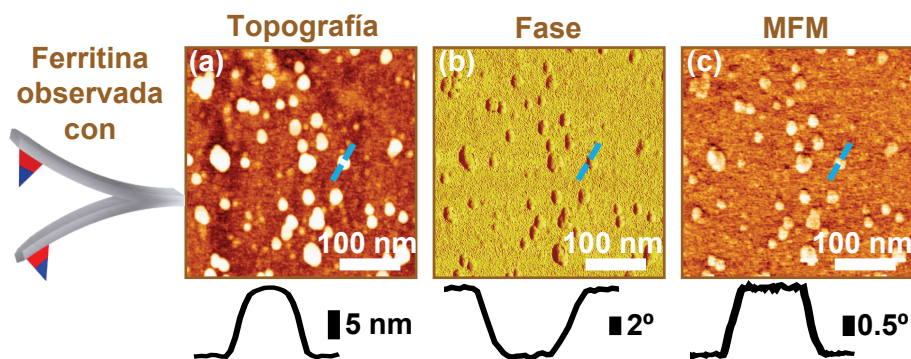


Figura 4.20: Medida de control: Caracterización MFM de la ferritina polarizando la punta en sentido norte-sur.

- (a) Imagen topográfica de agregados de ferritina depositados sobre una superficie de silicio (100).
 (b) Imagen de fase correspondiente a la imagen mostrada en (a).
 (c) Imagen MFM obtenida a una distancia constante de 20 nm entre la punta y la muestra. Los agregados de ferritina han sido caracterizados mediante MFM con una punta magnética polarizada en sentido sur-norte, obteniéndose una inversión de contraste en comparación con la polarización norte-sur de la punta (comparar con la figura 4.19).

métodos desarrollados en este capítulo mantienen intactas su estructura, propiedades y funcionalidad.

4.4

Conclusiones

Se ha ideado un método para el nanoposicionamiento de biomoléculas portadoras de nanopartículas controlado por pH. Este método de deposición emplea las interacciones electrostáticas existentes entre la corteza proteica de la ferritina (apoferritina) y el sustrato. Es un método reversible y su eficacia puede controlarse mediante cambios en el pH de la disolución de biomoléculas depositadas. En particular, combinando un proceso "top-down" como la nanolitografía por oxidación local con otro "bottom-up" como son las interacciones electrostáticas se han ordenado linealmente moléculas de ferritina con una precisión igual al tamaño de la biomolécula (~ 10 nm). Este método permite la deposición de moléculas de ferritina con precisión nanométrica sobre superficies de cm^2 empleando gran variedad de técnicas basadas en las litografías blandas.

El método de nanoposicionamiento simple y de bajo coste, mantiene intactas tanto la estructura como las propiedades de las moléculas depositadas. Esto se ha demostrado al medir mediante MFM la señal magnética procedente de las nanopartículas magnéticas después de su deposición.

Tras su deposición, la capa proteica de las moléculas de ferritina puede eliminarse liberando su contenido interno sobre la zona de deposición. Gracias a esto, el método permitirá el ordenamiento de nanopartículas funcionales sobre posiciones específicas de un sustrato.

Es posible realizar procesos como la reducción del tamaño de las nanopartículas depositadas sin modificar la posición o la densidad de las mismas en el sustrato. Para demostrarlo se los núcleos de óxido de hierro de las moléculas de ferritina se redujeron desde hasta alcanzar un tamaño de 1,6 nm.

El método, que puede aplicarse al nanoposicionamiento de cualquier nanopartícula que pueda ser transportada por la apoferritina, es compatible con las técnicas estándar de procesamiento propias de la tecnología CMOS basada en silicio.

4.5

Perspectivas y trabajo futuro

El método de nanoposicionamiento de biomoléculas portadoras de nanopartículas centra el interés de sus aplicaciones más inmediatas en la fabricación de dispositivos funcionales. Estos dispositivos emplearían este método de nanoposicionamiento con el objetivo de aprovechar las propiedades únicas que ofrecen las nanopartículas para realizar funciones más complejas. De esta manera, el mundo de los biosensores y la nanomedicina podrían encontrar en este sistema de posicionamiento una importante herramienta para la fabricación de nuevas sondas y sistemas de diagnóstico.

Aunque se haya conseguido el confinamiento de las moléculas en una dimensión es importante continuar mejorando el método a fin de alcanzar el confinamiento molecular a orden cero. Esto permitiría aislar una única molécula o nanopartícula, permitiendo estudiar sus propiedades individuales.

Es necesario continuar con el trabajo de síntesis de macrobiomoléculas de apoferritina cargadas con distintas nanopartículas en su interior. Cuanta mayor sea la variedad de apoferritinas rellenas con nanopartículas de diferentes propiedades mayor será el número de aplicaciones en las que se pueda integrar este método de nanoposicionamiento.

El número de moléculas depositadas que se separan de la superficie al eliminar la apoferritina podría ser reducido significativamente mediante la realización de un estudio de las condiciones óptimas para la pirólisis.

Para un futuro a largo plazo habría que considerar la posibilidad de utilizar las biomoléculas posicionadas como elementos para construir sistemas más grandes. Por ejemplo, a partir de los núcleos de hierro de las ferritinas liberados sobre lugares específicos de un dispositivo sería posible crecer nanohilos de distintos materiales mediante la técnica de deposición química en fase vapor (CVD).

Referencias

- [1] Dagata, J., Inoue, T., Itoh, J., Matsumoto, K., and Yokoyama, H. *Journal of Applied Physics* **84**, 6891 (1998).
- [2] Yoshii, S., Yamada, K., Matsukawa, N., and Yamashita, I. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**(3), 1518–1523 (2005).
- [3] Martinez, R. V., Garcia, F., Garcia, R., Coronado, E., Forment-Aliaga, A., Romero, F. M., and Tatay, S. *Advanced Materials* **19**(2), 291+ (2007).
- [4] Tominaga, M., Ohira, A., Kubo, A., Taniguchi, I., and Kunitake, M. *Chemical Communications* (13), 1518–1519 (2004).
- [5] Hikono, T., Uraoka, Y., Fuyuki, T., and Yamashita, I. *Japanese Journal of Applied Physics* **42**(4A), L398–L399 (2003).
- [6] Dominguez-Vera, J., Welte, L., Galvez, N., Fernandez, B., Gomez-Herrero, J., and Zamora, F. *Nanotechnology* **19**(025302), 3pp (2008).
- [7] Kim, H., Shin, H., Ha, J., Lee, M., and Lim, K. *Journal of Applied Physics* **102**, 083505 (2007).
- [8] Huang, J., Tao, A., Connor, S., He, R., and Yang, P. *Nano Letters* **6**(3), 524–529 (2006).
- [9] Ino, K., Ito, A., and Honda, H. *Biotechnology and Bioengineering* **97**(5) (2007).
- [10] Nicolau, D., Suzuki, H., Mashiko, S., Taguchi, T., and Yoshikawa, S. *Biophysical journal* **77**(2), 1126–1134 (1999).
- [11] Mooney, J., Hunt, A., McIntosh, J., Liberko, C., Walba, D., and Rogers, C. (1996).

- [12] Schiff, H., Heyderman, L., Padeste, C., and Gobrecht, J. *Micro-electronic Engineering* **61**, 423–428 (2002).
- [13] Petrou, P., Chatzichristidi, M., Douvas, A., Argitis, P., Misiakos, K., and Kakabakos, S. *Biosensors and Bioelectronics* **22**(9-10), 1994–2002 (2007).
- [14] Salaita, K., Wang, Y., and Mirkin, C. *Nature Nanotechnology* **2**(3), 145–155 (2007).
- [15] Nishida, J., Nishikawa, K., Nishimura, S., Wada, S., Karino, T., Nishikawa, T., Ijio, K., and Shimomura, M. *Polymer Journal* **34**(3), 166 (2002).
- [16] Kumagai, S., Yoshii, S., Yamada, K., Matsukawa, N., Fujiwara, I., Iwahori, K., and Yamashita, I. *Applied Physics Letters* **88**, 153103 (2006).
- [17] Yuan, Z., Petsev, D., Prevo, B., Velez, O., and Atanasov, P. *Langmuir* **23**(10), 5498–5504 (2007).
- [18] Horcas, I., Fernandez, R., Gomez-Rodriguez, J., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., and Baro, A. *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007).
- [19] Knotter, D., de Gendt, S., Mertens, P., and Heyns, M. *Journal of the Electrochemical Society* **147**(2), 736–740 (2000).
- [20] Yamashita, I. *Thin Solid Films* **393**(1-2), 12–18 (2001).
- [21] Caruso, F., Furlong, D., and Kingshott, P. *Journal of Colloid and Interface Science* **186**(1), 129–140 (1997).
- [22] Feng, L. and Damodaran, S. *Thin Solid Films* **365**(1), 99–103 (2000).
- [23] Adachi, E. and Nagayama, K. *Langmuir* **12**(7), 1836–1839 (1996).

- [24] Yamashita, K., Kirimura, H., Okuda, M., Nishio, K., Sano, K.-I., Shiba, K., Hayashi, T., Hara, M., and Mishima, Y. *Small* **2**(10), 1148–1152 (2006).
- [25] Yoshinobu, T., Suzuki, J., Kurooka, H., Moon, W., and Iwasaki, H. *Electrochimica Acta* **48**(20-22), 3131–3135 (2003).
- [26] Tominaga, M., Miyahara, K., Soejima, K., Nomura, S., Matsumoto, M., and Taniguchi, I. *Journal of Colloid and Interface Science* **313**(1), 135–140 (2007).
- [27] Yamazaki, G., Uraoka, Y., Fuyuki, T., and Yamashita, I. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **16**(3), 439–444 (2003).
- [28] Hikono, T., Matsumura, T., Miura, A., Uraoka, Y., Fuyuki, T., Takeguchi, M., Yoshii, S., and Yamashita, I. *Applied Physics Letters* **88**(2) (2006).
- [29] Uchida, M., Willits, D., Muller, K., Willis, A., Jackiw, L., Jutila, M., Young, M., Porter, A., and Douglas, T. *Advanced Materials* **21**(4) (2009).
- [30] Uchida, M., Flenniken, M., Allen, M., Willits, D., Crowley, B., Brumfield, S., Willis, A., Jackiw, L., Jutila, M., Young, M., et al. *J. Am. Chem. Soc* **128**(51), 16626–16633 (2006).
- [31] Fisher, J., Devraj, K., Ingram, J., Slagle-Webb, B., Madhankumar, A., Liu, X., Klinger, M., Simpson, I., and Connor, J. *AJP-Cell Physiology* **293**(2), C641 (2007).
- [32] Yan, F., Zhang, Y., Yuan, H., Gregas, M., and Vo-Dinh, T. *Chemical Communications* **2008**(38), 4579–4581 (2008).
- [33] Tominaga, M., Matsumoto, M., Soejima, K., and Taniguchi, I. *Journal of Colloid and Interface Science* **299**(2), 761–765 (2006).
- [34] Tominaga, M., Soejima, K., and Taniguchi, I. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **617**(1), 78–84 (2008).

- [35] Furuno, T., Sasabe, H., and Ikegami, A. *Ultramicroscopy* **70**(3), 125–131 (1998).
- [36] Markiewicz, P. and Goh, M. *Langmuir* **10**(1), 5–7 (1994).
- [37] Harrison, P. and Arosio, P. *Biochimica et Biophysica Acta-Bioenergetics* **1275**(3), 161–203 (1996).
- [38] Shin, K., Lee, J., Wallace, G., and Kim, S. *Sensors & Actuators: B. Chemical* **133**(2), 393–397 (2008).
- [39] Granick, S. *Journal of Biological Chemistry* **146**(2), 451–461 (1942).
- [40] Yuan, Z., Atanassov, P., Alsmadi, A., Te Velthuis, S., Welp, U., Hammetter, C., Hjelm, R., and Nakotte, H. *Journal of Applied Physics* **99**, 08Q509 (2006).
- [41] Bou-Abdallah, F., Carney, E., Chasteen, N. D., Arosio, P., Viescas, A. J., and Papaefthymiou, G. C. *Biophysical Chemistry* **130**(3), 114–121 (2007).
- [42] Schoenafinger, A., Morbitzer, A., Kress, D., Essen, L.-O., Noll, F., and Hampp, N. *Langmuir* **22**(17), 7185–7191 (2006).
- [43] Hemmersam, A., Rechendorff, K., Besenbacher, F., Kasemo, B., and Sutherland, D. (2008).
- [44] Yamada, K., Yoshii, S., Kumagai, S., Fujiwara, I., Nishio, K., Okuda, M., Matsukawa, N., and Yamashita, I. *Japanese Journal of Applied Physics* **45**(5A), 4259 (2006).
- [45] Kim, S., Seo, H., Lee, Y., Park, Y., and Kim, K. *Bull. Korean Chem. Soc* **29**(10), 1969 (2008).
- [46] Granick, S. and Michaelis, L. *Journal of Biological Chemistry* **147**(1), 91–97 (1943).
- [47] Hosein, H., Strongin, D., Allen, M., and Douglas, T. *Langmuir* **20**(23), 10283–10287 (2004).

- [48] Li, M., Viravaidya, C., and Mann, S. *Small* **3**(9) (2007).
- [49] J. Hogan, C. and Biswas, P. *Journal of Aerosol Science* **39**(5), 432–440 (2008).
- [50] Gates, B., Xu, Q., Stewart, M., Ryan, D., Willson, C., and Whitesides, G. *Chemical Reviews* **105**(4), 1171–1196 (2005).
- [51] Liu, G., Xu, S., and Qian, Y. *Accounts of Chemical Research* **33**(7), 457–466 (2000).
- [52] Kramer, S., Fuierer, R., and Gorman, C. *Chemical Reviews* **103**(11), 4367–4418 (2003).
- [53] Lee, G., Yoon, B., Acharya, H., Park, C., and Huh, J. *Macromolecular Research* **17**(3), 181–186 (2009).
- [54] Mukherjee, R., Gonuguntla, M., and Sharma, A. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **7**(6), 2069–2075 (2007).
- [55] Mukherjee, R., Bandyopadhyay, D., and Sharma, A. *Soft Matter* **4**(10), 2086–2097 (2008).
- [56] Viallet, B., Gallo, P., and Daran, E. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **23**, 72 (2005).
- [57] Puentes, V., Gorostiza, P., Aruguete, D., Bastus, N., and Alivisatos, A. *Nature materials* **3**(4), 263–268 (2004).
- [58] Tello, M. and Garcia, R. *Applied Physics Letters* **79**(3), 424–426 (2001).
- [59] Tsang, S., Qiu, J., Harris, P., Fu, Q., and Zhang, N. *Chemical Physics Letters* **322**(6), 553–560 (2000).
- [60] Yuan, Z., Atanassov, P., Alsmadi, A., Te Velthuis, S., Welp, U., Hammetter, C., Hjelm, R., and Nakotte, H. *Journal of Applied Physics* **99**, 08Q509 (2006).

- [61] Rankl, M., Laib, S., and Seeger, S. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **30**(3), 177–186 (2003).
- [62] Calistri-Yeh, M., Kramer, E., Sharma, R., Zhao, W., Rafailovich, M., Sokolov, J., and Brock, J. *Langmuir* **12**(11), 2747–2755 (1996).

5

Fabricación de nanodispositivos basados en nanohilos de silicio.

"El hombre es mortal por sus temores e inmortal por sus deseos".

Pitágoras (~ 582 a.C.—~ 507 a.C.).

LA fabricación de componentes electrónicos a nanoescala ha encontrado un poderoso aliado en las técnicas de litografía basadas en la microscopía de campo cercano. En este capítulo se presenta un método para la fabricación mediante litografía de oxidación local de dispositivos electrónicos basados en nanohilos de silicio monocristalino cuya posición y geometría son controladas a nanoescala.

Se describirá cómo fabricar dispositivos nanométricos de múltiples terminales y cómo mejorar la miniaturización de los nanohilos presentando la fabricación de un transistor de efecto campo basado en un nanohilo de silicio de 4 nm de canal. Las características eléctricas de los dispositivos fabricados se someterán a estudio a fin de comprobar la viabilidad del uso de estos nanohilos en dispositivos nanoelectrónicos funcionales.

La versatilidad de la técnica se demostrará mediante la fabricación de nanohilos con diversas geometrías nunca realizadas hasta ahora. Por último se mostrará la aplicación de este tipo de dispositivos como sensores de luz mediante la combinación de las propiedades eléctricas de los nanohilos de silicio con las propiedades físicas de las nanopartículas metálicas.

5.1

Introducción

En la actualidad los nanohilos de silicio están atrayendo el interés de aquellos que buscan aplicaciones para la nanotecnología y los investigadores en el campo de la nanociencia [43, 44, 45, 47, 29, 10]. Los nanohilos, a diferencia de otros sistemas de baja dimensionalidad, tienen dos direcciones confinadas cuánticamente y una dirección disponible para la conducción eléctrica [51]. Esto permite a los nanohilos de silicio ser utilizados en aplicaciones donde se prefiera la conducción eléctrica ante el transporte túnel [49].

Como consecuencia de su única densidad de estados electrónicos los nanohilos de menor diámetro exhibirán propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas diferentes respecto a su bulk cristalino tridimensional correspondiente [48]. Sin embargo, debido a que el tamaño de las direcciones cuánticamente confinadas en un nanohilo son superiores a 1 nm, los nanohilos se comportarán como estructuras cristalinas estrechamente relacionadas con sus materiales bulk, lo que permitirá realizar predicciones teóricas sobre sus propiedades basadas en las propiedades del bulk tridimensional correspondiente [50, 52].

La investigación en el campo de los nanohilos ha experimentado un excepcional avance en la última década [31, 42, 21, 23, 46]. Este avance ha sido propiciado no sólo por la motivación existente en la búsqueda de soluciones en el ámbito nanométrico sino por la tendencia a la miniaturización en la industria de los semiconductores, la optoelectrónica y las aplicaciones magnéticas. El gran desarrollo de la biotecnología, donde los procesos también suceden en la nanoescala, ha motivado el desarrollo de dispositivos donde los nanohilos de silicio actúan como sistemas sensores [30, 32, 35, 36].

5.1.1

Técnicas para la fabricación de SiNW

Durante la última década se han desarrollado gran cantidad de técnicas que permiten la síntesis y formación de nanohilos de silicio [4]. Algunas de estas técnicas han sido ampliamente desarrolladas mientras que otras han atraído menos la atención. Las técnicas más importantes en la síntesis de nanohilos de silicio pueden agruparse en tres categorías:

1. Crecimiento espontáneo:

- a) Crecimiento Vapor-Líquido-Sólido (VLS) [9, 14]
- b) Evaporación (o disolución)-condensación [15]

2. Síntesis basadas en coloides:

- a) Dispersión coloidal [7, 4, 12]
- b) Epitaxia por haces moleculares sobre nanoesferas [16, 17]

3. Fabricación mediante procesos de litografía [11, 3, 5, 6, 1]

De las tres categorías el crecimiento espontáneo y los procesos de síntesis basados en coloides son consideradas como una aproximación "bottom-up" mientras que la fabricación mediante procesos de litografía se considera como una técnica "top-down". La principal ventaja de las técnicas "bottom-up" radica en su precisión para fabricar nanohilos monocristalinos con una densidad muy baja de defectos a lo largo de la dirección preferencial de cristalización. Las técnicas de litografía, por su parte, permiten la fabricación de nanohilos sobre zonas predefinidas de un sustrato.

5.1.2

Aplicaciones de los SiNW

En la actualidad existen multitud de campos en los que los nanohilos de silicio pueden llegar a desempeñar un papel fundamental. La nano-

electrónica, optoelectrónica, la medicina y la biotecnología son tan sólo algunas de las disciplinas donde ya se han empleado con éxito. A continuación se detallan dos de las aplicaciones más prometedoras que se desarrollarán en este capítulo.

5.1.2.1. Nanotransistores de efecto campo basados en SiNWs

El transistor es un dispositivo electrónico semiconductor que cumple funciones de amplificador, oscilador, conmutador o rectificador. Como muestra la figura 5.1, un transistor consta de un sustrato (usualmente silicio) y tres regiones dopadas artificialmente (contaminadas con materiales específicos en cantidades específicas) que forman dos uniones bipolares, la *fuentes* que emite portadores, el *drenador* que los recibe y la *puerta* que modula el paso de dichos portadores. La modulación ejercida por la puerta sobre la corriente fuente-drenador puede verse en la figura 5.1 b para un transistor MOSFET de silicio tipo p.

Este efecto puede reproducirse con nanohilos de silicio lo que presenta importantes ventajas debido a su única morfología [24, 25, 26, 28]. Por ejemplo, en los transistores de efecto campo (FET) de silicio tridimensional la capa de vaciado que se forma entre la fuente y el drenador conllevan la aparición de una capacidad fuente-drenador que limita la velocidad de operación del transistor. Sin embargo, dado que en los SiNWs el conductor está rodeado por SiO_2 la capa de vaciado no se forma por lo que la capacidad fuente-drenador no aparece [20].

Así pues, los nanohilos de silicio se muestran como una herramienta de gran importancia en la miniaturización de los sistemas electrónicos [22, 27, 21].

5.1.2.2. Sensores basados en SiNWs

Una atractiva aplicación práctica de los nanohilos de silicio radica en su empleo como elemento sensor en detectores químicos y sensores bioquímicos [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36].

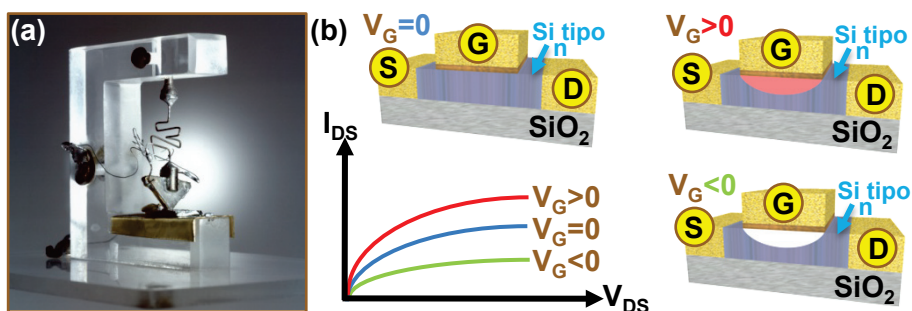


Figura 5.1: Efecto Transistor.

(a) Primer transistor inventado en 1947 por los físicos J. Bardeen, W.H. Brattain y W.B. Shockley (Premios Nobel de Física, 1956).

(b) Cambios en los valores de intensidad entre los electrodos drenador y fuente para los distintos valores de voltaje de puerta aplicados en un transistor de silicio tipo n.

Estos dispositivos sensores basados en SiNWs son más pequeños y sensibles que aquellos basados en silicio tridimensional. Otra de las importantes ventajas de estos dispositivos es su reducido consumo energético.

El funcionamiento de los sensores basados en SiNWs está basado en el cambio reversible que los nanohilos pueden experimentar en su conductancia en función de la absorción del agente externo que se desea detectar [35, 32]. La sensibilidad y velocidad de detección de estos sensores se incrementa exponencialmente cuando se reduce la anchura del canal por el que transcorre la corriente.

En ocasiones es necesario modificar la superficie de el nanohilo para incrementar la interacción con el agente que se desea detectar. Estas modificaciones se llevan a cabo mediante funcionalizaciones [37], quimisorción [38] o reactividad química [39]. Por ejemplo, un sensor pH fue fabricado a partir de un nanohilo de silicio cuya superficie había sido funcionalizada con el grupo amino (NH_2). A medida que se modificaba el pH del entorno en el que se encontraba el sensor los grupos amino de la superficie del SiNW se protonaban o desprotonaban ocasionándose cambios en la conductividad del hilo.

De manera similar estos detectores pueden emplearse en la detección de interacciones moleculares [29, 32]. Por ejemplo, mediante la funcionalización del SiNW con biotina puede detectarse la presencia de streptavidina en concentraciones 10 pM puesto que el anclaje entre biotina y streptavidina modifica la conducción del SiNW [37].

Las capacidades sensoras de los nanohilos de silicio no quedan limitadas sólo a aplicaciones químicas. Estos sistemas sensores permiten medir cualquier agente susceptible de afectar a la conducción del SiNW directa [40] o indirectamente [41].

5.2

Procedimiento experimental

5.2.1

Proceso de fabricación de SiNW a partir de substratos tipo Si/SiO₂/Si

La técnica empleada en la fabricación de SiNW sigue la aproximación "top-down". Se ha utilizado la técnica de Litografía por Oxidación Local para fabricar motivos de silicio que actúen como máscaras ante posteriores ataques químicos que definirán la forma del SiNW [13].

Para definir verticalmente el nanohilo de silicio se han empleado obleas del tipo Si/SiO₂/Si, denominadas comúnmente como SOI (Silicon On Insulator). Se han utilizado diferentes substratos de SOI, cuyas características se encuentran esquematizadas en la figura 5.2. Los valores del espesor del silicio superficial de los distintos substratos SOI empleados permitirán fabricar SiNWs con alturas diferentes. La resistividad de los SiNWs fabricados coincidirá con la resistividad de la primera capa de silicio del SOI.

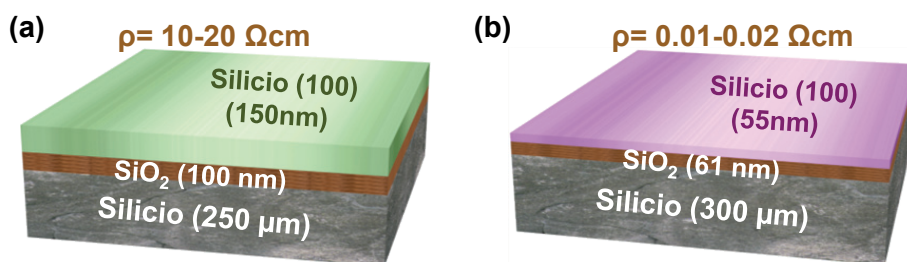


Figura 5.2: Substratos SOI empleadas en la fabricación de nanohilos de silicio.

(a) Substrato de silicio (100) con una capa de 100 nm de SiO_2 enterrada a una profundidad de 150 nm.

(b) Substrato de silicio (100) con una capa de 51 nm de SiO_2 enterrada a una profundidad de 61 nm.

El color del sustrato de SOI depende del espesor de su capa superior de silicio.

El proceso seguido para la fabricación de SiNWs a partir de sustratos de SOI puede resumirse en los siguientes pasos, esquematizados en la figura 5.3:

- Se limpia una muestra de $1\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$ procedente de un sustrato de SOI mediante su exposición a ultrasonidos en el seno de tres disoluciones $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:2) manteniéndola 12 min en cada disolución. Posteriormente, las muestras se enjuagan sonicándose en agua durante 5 min. Finalmente, se secan las muestras con nitrógeno.
- Se definen mediante fotolitografía unos electrodos de oro que servirán como localizadores de los SiNWs que serán fabricados. Estos localizadores se fabricaron con depositando 35 nm oro sobre 5 nm de cromo.
- Mediante LON se fabrica con la punta del AFM una larga y delgada línea de SiO_2 sobre la superficie del SOI (figura 5.3 b). La fabricación del óxido se realizó aplicando pulsos de voltaje entre punta y muestra de 36 V de intensidad y 0,1 ms de duración. Para la realización de la litografía se emplearon micropalanca de silicio con dopaje tipo n^+ adquiridas en Nanosensors. Sus constantes de

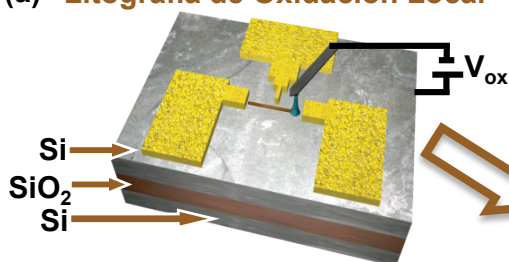
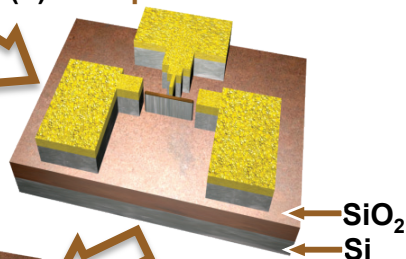
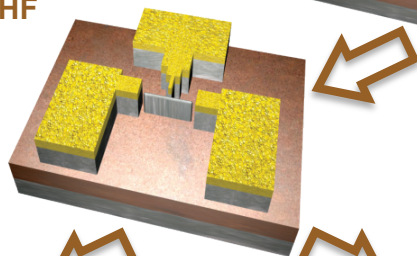
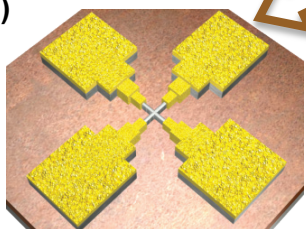
fuerza k y su frecuencia de resonancia f_0 eran, respectivamente, 35 N/m y 320 kHz . Este motivo de óxido servirá de máscara ante el posterior ataque químico que se realizará sobre la muestra.

- Se realiza un ataque químico de la muestra con hidróxido de potasio o mediante plasma de SF_6 (figura 5.3 c). Este ataque elimina toda la capa superficial de silicio del SOI salvo la confinada bajo la máscara de SiO_2 fabricada con el AFM. Para eliminar por completo el silicio superficial realizando el ataque químico con una disolución 20 % en peso de KOH se necesitaron 2 min, mientras que con un plasma de SF_6 (80 %) y O_2 (20 %) a 200 W de potencia se requirieron sólo 8 s.
- Se elimina la máscara de SiO_2 fabricada mediante LON exponiendo la muestra a vapores de HF (45 %, Sigma Aldrich) durante 10 s para mejorar su posterior contacto eléctrico.
- Mediante Litografía por Haz de Electrones (EBL) se contactan los extremos de los SiNWs fabricados. Estos contactos se fabricaron con depositando 60 nm oro sobre 40 nm de titanio.

Tras el proceso de fabricación de cada nanotransistor se procedió a su caracterización eléctrica y estructural para determinar parámetros como la longitud, anchura, altura y resistencia del SiNW. La caracterización estructural de los nanohilos fabricados se procesó empleando el software *WSxM* [18] suministrado gratuitamente por la empresa Nanotec (www.nanotec.es).

5.2.1.1. Optimización de las condiciones de fabricación de SiNWs

Como muestra la figura 5.4 el carácter isótropo del ataque químico con RIE permite la fabricación de SiNW limitados lateralmente por paredes verticales. El ataque de la capa superior de silicio del SOI fue realizado mediante un plasma formado por SF_6 (80 %) y O_2 (20 %) durante 4 s en un sistema de ataque por iones reactivos (Oxford Instruments). La tabla 5.1 muestra las diferentes velocidades de ataque químico mediante KOH y RIE sobre los distintos planos cristalinos del silicio.

(a) Litografía de Oxidación Local**(b) Ataque con RIE o KOH****(c) Ataque con HF****(d)**

Conexión de los
SiNW por EBL

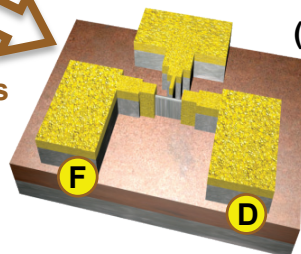
(e)

Figura 5.3: Esquema del proceso de fabricación de SiNWs mediante litografía de oxidación local sobre substratos SOI.

(a) Diseño de la máscara de SiO_2 con la forma final del nanohilo mediante la técnica de oxidación local con el AFM. Los electrodos fuente (F) y drenador (D), así como el marcador lateral fueron fabricados mediante litografía de haz de electrones.

(b) Eliminación de la superficie de silicio no protegida por la máscara de óxido mediante ataque con iones reactivos (RIE) o ataque químico con hidróxido de potasio (KOH).

(c) Eliminación de la máscara de óxido de silicio sobre el nanohilo mediante ataque químico con ácido fluorhídrico (HF).

(d) y (e) Conexión de los nanohilos de silicio con los electrodos mediante litografía de haz de electrones. Se han fabricado nanohilos con dos tipos de configuraciones: lineales y en cruz.

Material	Velocidad de ataque con KOH (en agua al 20 % en peso)	Velocidad de ataque con RIE (plasma SF_6 (80 %) y O_2 (20 %) con una potencia de 200 W)
Si (100)	$1,5 \mu\text{m}/\text{min}$	$10 \mu\text{m}/\text{min}$
Si (111)	$4 \text{ nm}/\text{min}$	$10 \mu\text{m}/\text{min}$
SiO_2	$0,33 \text{ nm}/\text{min}$	$0,05 \text{ nm}/\text{min}$

Tabla 5.1: Velocidades de ataque químico mediante KOH y RIE sobre los distintos planos cristalinos del silicio.

Con el objeto de reducir las dimensiones de los nanohilos de silicio monocristalino fabricados mediante esta técnica se utilizó una nueva oblea de SOI con una capa de silicio superficial de espesor tres veces menor (ver figura 5.2 b). Los nanohilos de menor tamaño se fabricaron a partir de un sustrato SOI (adquirido en University Wafer) con una capa superficial de silicio (100) de 55 nm espesor sobre una capa de óxido de silicio de 61 nm de grosor obtenida en IBIS Technology. Una implantación de fósforo sobre dicha oblea permitió reducir la resistividad hasta un valor de $\rho = 0,01 - 0,02 \Omega \cdot \text{cm}$.

La fabricación de la máscara de SiO_2 fabricada mediante LON para definir la forma de los SiNWs se realizó mediante la aplicación de pulsos de voltaje de 21 V y una duración de 0,1 ms entre el sustrato de SOI y la punta del AFM. El proceso de oxidación local se realizó a temperatura ambiente una humedad relativa del 60 %. La altura típica de los óxidos fabricados con estas condiciones fue de 1,5 nm de altura, suficiente para que los óxidos actuaran de manera eficiente como máscara ante el ataque químico por RIE.

5.2.2

Caracterización eléctrica de los SiNWs

La caracterización eléctrica de los nanohilos de silicio se realizó empleando una mesa de puntas (PMS, Karl Suss) como la que se muestra en la figura 5.5 y un sistema electrónico para el análisis de semiconductores (Semiconductor Parameter Analyzer 4145B, Hewlett Packard). El

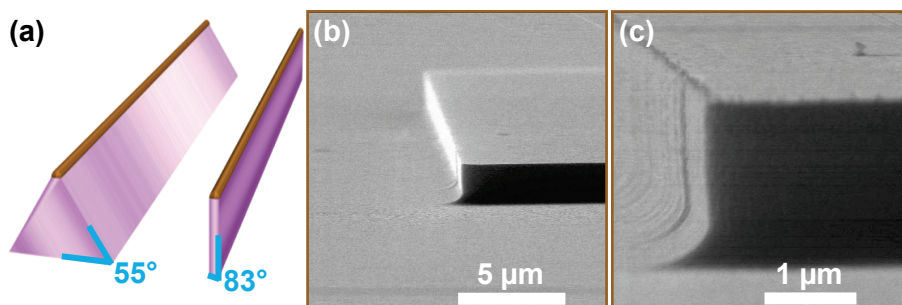


Figura 5.4: Optimización del ataque químico del SOI mediante Ataque por Iones Reactivos (RIE).

(a) Esquema de los nanohilos fabricados mediante ataque químico con KOH (a la izquierda) y RIE (a la derecha). La diferencia entre los ángulos de elevación de las caras laterales de estos hilos se debe al ataque empleado. El KOH define las caras laterales de los nanohilos con planos (111), para los que la velocidad de ataque es menor. Por el contrario, el carácter isótropo del ataque RIE mejora la resolución del KOH al ser capaz de atacar los planos (111) del silicio.

(b) y (c) Motivos de silicio con paredes verticales definidos sobre un substrato SOI mediante 10 s ataque químico con RIE.

sistema de medida se controló mediante un programa diseñado en Lab-view.

Antes de caracterizar eléctricamente los SiNW las puntas con las que se contactarían los electrodos drenador y fuente se limpiaron con isopropanol. La resistencia total del sistema de medida se mantuvo siempre por debajo de $0,1 \Omega$.

5.2.3

Proceso de síntesis de nanopartículas metálicas

Para aumentar la funcionalidad de los nanotransistores que se fabriquen se combinarán las propiedades eléctricas de los SiNW con las propiedades físicas de las nanopartículas metálicas [56, 57, 58].

Los procesos relacionados con la combinación de nanopartículas metálicas con nanotransistores basados en SiNWs han sido desarrollados en Departamento de Ciencia de Materiales e Ingenierías (DMSE) en el Insti-

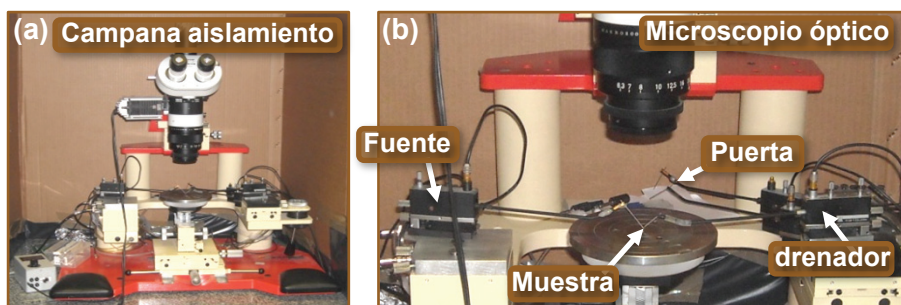


Figura 5.5: Mesa de puntas empleada en la caracterización eléctrica de los SiNWs.

(a) Imagen de la mesa de puntas situada en el interior de una campana de aislamiento lumínico y acústico.

(b) Elementos del sistema de caracterización eléctrica de los SiNWs.

tuto Tecnológico de Massachusetts (MIT) en colaboración con el grupo SuNMaG dirigido por el profesor Francesco Stellacci.

La fabricación de las nanopartículas metálicas empleadas en los experimentos de detección lumínica se ha realizado siguiendo el método de Brust. Las nanopartículas se obtuvieron a partir de la sal AuHCl_4 empleando como agente reductor NaBH_4 [53, 54, 55]. Todas las reacciones químicas necesarias para la síntesis de las nanopartículas se realizaron en atmósfera de argón para evitar la contaminación con oxígeno.

5.2.4

Caracterización física de las nanopartículas metálicas

Tras la síntesis de las nanopartículas metálicas se procedió a la comprobación del tamaño medio de las partículas sintetizadas mediante Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM). Las imágenes de TEM se obtuvieron acelerando los electrones mediante una diferencia de potencial de 200 kV en un microscopio modelo JEOL 2000 FX.

Realizando un promedio sobre 200 nanopartículas caracterizadas por TEM se obtuvo el valor que se usaría como diámetro medio de las nanopartículas: $2,5 \pm 0,25$ nm. El escaso valor del error obtenido en el promedio muestra la baja dispersión de partículas del proceso de síntesis empleado.

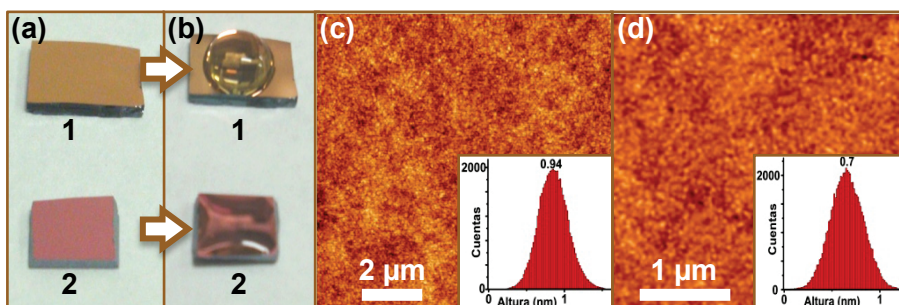


Figura 5.6: Funcionalización de superficies de silicio con grupos N_3 .

(a) y (b) Diferencias entre el ángulo de contacto del agua sobre una superficie funcionalizada con grupos N_3 (1) y una superficie de silicio limpio cubierta de grupos OH (2).

(c) y (d) Superficies de silicio cubiertas con grupos OH y funcionalizada con grupos N_3 , respectivamente.

Comparando los detalles de (c) y (d) se observa que la funcionalización de silicio limpio con grupos N_3 reduce la rugosidad de la muestra.

5.2.5

Inmovilización de nanopartículas metálicas sobre la superficie de nanohilos de silicio mediante "funcionalizaciones clic"

Con el fin de combinar las propiedades físicas de los nanohilos de silicio con la de las nanopartículas metálicas se recurrió al anclaje de las nanopartículas sobre la superficie lateral de los nanohilos mediante las *funcionalizaciones clic* [60, 61]. Las funcionalizaciones clic consisten en la reacción entre dos tipos de funcionalizaciones en presencia de un agente catalizador. Este agente catalizador permite que los radicales de ambas funcionalizaciones reaccionen entre sí creando un fuerte enlace covalente. Este tipo de funcionalizaciones han demostrado su eficacia para unir mediante enlaces covalentes nanopartículas de oro sobre superficies de silicio [59].

Para recubrir los nanohilos de los transistores empleados en las medidas con nanopartículas metálicas mediante funcionalizaciones clic se han seguido los siguientes pasos:

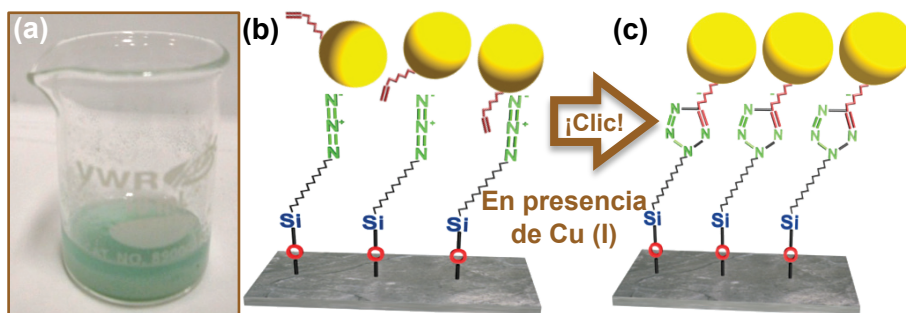


Figura 5.7: Esquema del anclaje de nanopartículas sobre superficies de silicio mediante "funcionalizaciones clic".

(a) Imagen de la disolución empleada para enlazar de forma covalente las nanopartículas metálicas sobre la superficie de los nanohilos de silicio. El compuesto Cu (I) desencadena la reacción y es el responsable del color azul de la disolución.

(b) y (c) Esquema de la disolución antes y después de la adición del compuesto Cu (I).

1. La superficie lateral de los hilos (donde se desea anclar posteriormente las nanopartículas) se ha funcionalizado con 1,6-Diaminohexane- N_3 sumergiendo las muestras con los nanotransistores en una disolución 0,1 mM en acetonitrilo durante 15 min. Tras la disolución la muestra con los nanotransistores se enjuagó con acetonitrilo y se secó con nitrógeno. La figura 5.6 muestra el cambio en el carácter hidrofílico de una superficie de silicio al funcionalizarla con N_3 .
2. Después los SiNW se sumergieron en una disolución acuosa de nanopartículas y compuesto Cu (I) con concentraciones 5 mM y 0,5 mM, respectivamente. El tiempo necesario para el anclaje de las nanopartículas sobre la superficie del SiNW fue de 1 h. La figura 5.7 muestra esquemáticamente este proceso.

Tras la deposición controlada de las nanopartículas metálicas sobre la superficie del SiNW del nanotransistor se procedió inmediatamente a su caracterización.

5.2.6

Protocolo para la caracterización de la respuesta lumínica de los fotosensores fabricados a partir de nanohilos de silicio y nanopartículas metálicas

La caracterización de la respuesta de los dispositivos fotosensores ante diferentes estímulos lumínicos se ha realizado empleando un sistema de caracterización eléctrica (Probe Station E4991A-010, Agilent). La caracterización de cada nanotransistor se realizó después de cada una de las etapas de fabricación del fotosensor.

El máximo en el pico de absorción para las nanopartículas metálicas muestra la frecuencia lumínica a la que las nanopartículas de oro tienen el plasmón superficial [19]. Para medir la absorción de las nanopartículas en el espectro visible se empleó un monocromador con un rango de 180–24000 nm (Odiel model 77250). La frecuencia a la que las partículas sintetizadas tenían el plasmón superficial era ~ 530 nm.

Para comprobar los cambios que la luz provoca sobre los dispositivos fotosensores se han empleado un láser verde (Green Laser BTG-2 532 nm, ThinkGeek) y un estroboscopio (Nova-Strobe BBX 115, Monarch). El láser verde se escogió por la cercanía de su frecuencia al plasmón de las nanopartículas sintetizadas. El estroboscopio se empleó para comprobar la velocidad de respuesta del dispositivo ante luz blanca con una distribución de frecuencias similar al de la luz natural.

5.3

Resultados

5.3.1

Fabricación de nanotransistores basados en nanohilos de silicio

5.3.1.1. Fabricación de un nanotransistor de 4 terminales

El empleo de la técnica de oxidación local con el AFM para fabricar la máscara de SiO_2 que definirá la forma final del nanohilo permite la fabricación de dispositivos complejos como el nanotransistor de 4 terminales mostrado en la figura 5.8. Este dispositivo está formado por dos nanohilos de silicio perpendiculares (A-B y C-D) fabricados al realizar un ataque químico con KOH a un sustrato de SOI sobre el que previamente se había diseñado el motivo de óxido mostrado en la figura 5.8 a. La figura 5.8 c muestra las dimensiones del dispositivo final obtenido al contactar los extremos de cada nanohilo con electrodos metálicos mediante EBL. Debido al uso del ataque químico con KOH para definir la forma de los nanohilos de silicio las paredes laterales de estos corresponden a planos (111), aquellos para los que el KOH tiene una menor velocidad de ataque. La inclinación de los planos (111) ocasiona que los nanohilos generados exhiban una sección trapezoidal (ver figura 5.4 a), con menor anchura en la parte superior que en la base.

La figura 5.9 muestra las curvas correspondientes a la caracterización eléctrica de este nanotransistor de 4 terminales. Puede apreciarse cómo existe una notable dependencia entre la corriente entre fuente y drenador (I_{DS}) con el voltaje de puerta (V_{G}) aplicado en la parte trasera de la muestra o capa inferior de silicio del SOI. Las diferencias en la respuesta eléctrica de los transistores se atribuyen a las diferencias en anchura y longitud de los correspondientes SiNW. Este dispositivo prueba cómo la nanolitografía por oxidación local es compatible con la fabricación de distintos motivos en la misma zona. La máscara de SiO_2 se generó

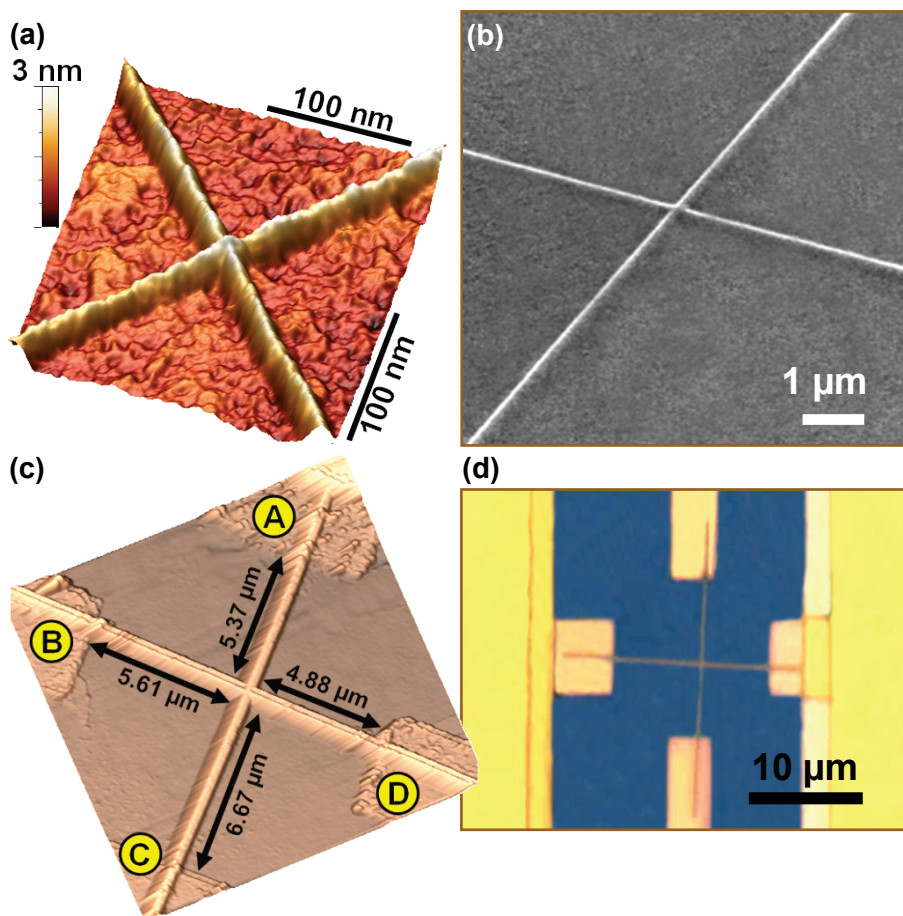


Figura 5.8: Nanotransistor de cuatro terminales formado por dos nanohilos de silicio perpendiculares.

(a) Imagen AFM de la máscara de óxido de silicio fabricada mediante LON aplicando pulsos de voltaje de 36 V de intensidad y $100\ \mu\text{s}$ de duración.

(b) Imagen SEM de los dos nanohilos de silicio obtenidos mediante un ataque químico selectivo con KOH realizado sobre un sustrato de SOI.

(c) Imagen AFM tridimensional de los nanohilos de silicio perpendiculares (A-C y B-D) contactados mediante EBL.

(d) Imagen por microscopio óptico del dispositivo final obtenido.

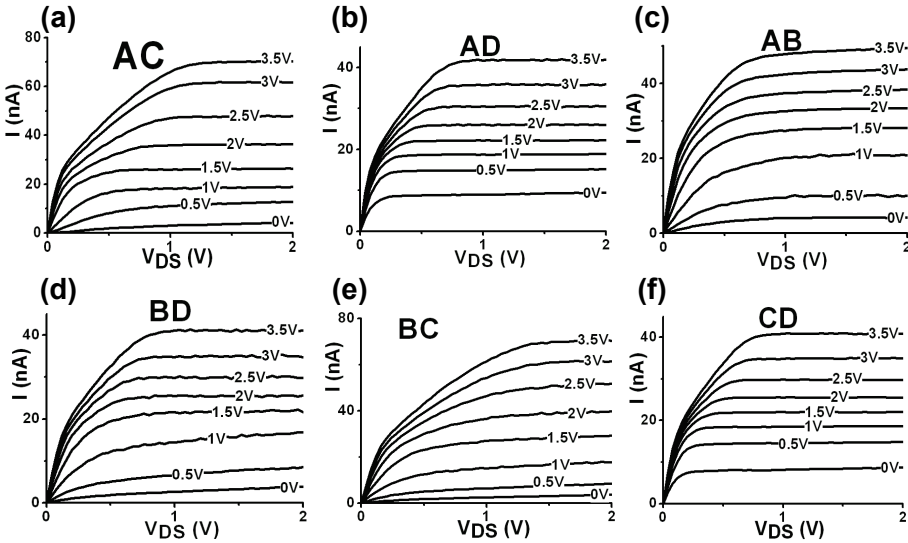


Figura 5.9: Características I-V de un transistor de 4 terminales basado en 2 nanohilos de silicio cruzados perpendiculares.

(a-d) Curvas corriente-voltaje de las diferentes combinaciones entre los 4 terminales (AC, AD, AB, BD, BC y CD).

Mediante esta combinación pueden obtenerse 6 transistores a partir de sólo 2 SiNWs.

fabricando una línea de óxido de silicio y cruzando perpendicularmente otra después, por lo que el punto central donde ambas se cruzan es fruto de dos oxidaciones sucesivas. La compatibilidad de la fabricación de los SiNWs con las oxidaciones múltiples de la superficie del SOI permitirá la fabricación de complejos dispositivos a nanoescala.

La figura 5.10 muestra las curvas de transferencia donde se aprecia la buena respuesta eléctrica que exhibe el nanotransistor de 4 terminales. Este tipo de dispositivo aumenta la eficiencia de fabricación al permitir obtener 6 transistores a partir de tan sólo 2 SiNWs y los diferentes recorridos que pueden realizarse entre sus 4 terminales.

5.3.1.2. Límite en la miniaturización. Fabricación de un nanotransistor con una anchura de canal de 4 nm

En la actualidad muchos grupos de investigación centran su atención en la síntesis de SiNWs siguiendo la aproximación "top-down" median-

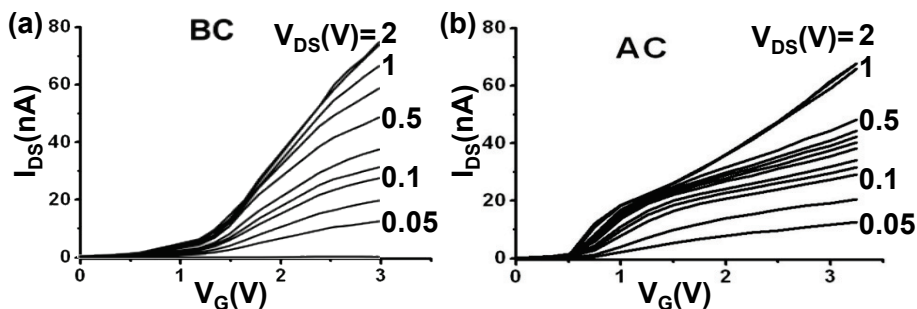


Figura 5.10: Curvas de transferencia de dos de los recorridos posibles en el nanotransistor de 4 terminales.

(a) y (b) Curvas de transferencia para los recorridos BC y AC del nanotransistor de 4 terminales.

El dispositivo exhibe una buena respuesta eléctrica.

te el uso de distintas técnicas de litografía [2, 3, 5, 6]. En la actualidad el nanohilo de menor espesor fabricado mediante estas técnicas tenía una anchura de canal de 8 nm. A continuación se expone una serie de mejoras en el método síntesis de SiNWs mediante la oxidación local de sustratos de SOI que tendrá como fin permitir la fabricación de nanohilos de silicio con una anchura de canal de 4 nm. Este método mejorado supondrá un aumento en un factor 2 de la resolución para este tipo de síntesis "top-down".

Las dimensiones finales de los nanohilos fabricados a partir de sustratos de SOI dependen principalmente de los siguientes factores:

1. El espesor de silicio de la capa superior del sustrato de SOI. Este valor define el valor de la altura del nanohilo.
2. El espesor de la máscara de óxido de silicio fabricada mediante LON. Este valor define la mínima anchura del nanohilo.
3. El ataque químico empleado para definir la forma del SiNW. Los ataques químicos de silicio anisótropos generan nanohilos de mayor anchura que la máscara de SiO₂ que los definen.

Con el ataque químico con KOH, la baja velocidad de ataque de los planos (100) del silicio provocaba que dichos planos limitaran lateralmente a los

SiNW, con el consiguiente aumento de espesor. Con objeto de reducir las dimensiones de los nanohilos el ataque químico por KOH responsable de definir la forma final de los SiNWs fue sustituido por un ataque por Iones Reactivos (RIE). Los nanohilos fabricados con RIE tienen una sección rectangular (ver figura 5.4 a), lo que conlleva una reducción importante del volumen del SiNW si lo comparamos con los nanohilos de sección trapezoidal obtenidos al efectuar el ataque químico con KOH. Como ventaja adicional, el ataque mediante RIE es compatible con la tecnología CMOS basada en silicio.

Otra importante mejora introducida para la minimizar la anchura de los SiNWs es la reducción del tamaño de la máscara de SiO₂ fabricada mediante LON. Los motivos de óxido fabricados con el AFM se redujeron de tamaño mediante la aplicación de pulsos de voltaje de 21 V y 0,1 ms de duración. Con estas condiciones de fabricación se obtuvieron motivos de óxido de 1,5 nm de altura, el tamaño mínimo para que pudieran actuar de manera eficiente como máscara ante el ataque químico con RIE.

La figura 5.11 muestra un transistor basado en un nanohilo de silicio con una anchura de canal de 4 nm. Un solo nanohilo une los electrodos fuente y drenador, separados entre sí por una distancia de 14 μ m. En la fabricación de este dispositivo, antes crear la máscara de óxido de silicio mediante oxidación local, se diseñó sobre la muestra un electrodo lateral de oro mediante litografía de haz de electrones (EBL). Este electrodo se fabricó con el objeto de mostrar cómo esta técnica permite al usuario predefinir la orientación y posición del nanohilo. La figura 5.11 b muestra como el SiNW fue fabricado en la dirección perpendicular al electrodo lateral, a una distancia de 140 nm del mismo. La geometría del nanohilo se extrajo del perfil topográfico mostrado en la figura 5.11 c. El SiNW tiene una anchura aparente en su parte superior de 4 nm y 11 nm en su parte inferior. La altura aparente del mismo es de 37,5 nm. El valor de la anchura superior del hilo es controlado por la nanolitografía de oxidación local, mientras que el espesor inferior del nanohilo está definido por la resolución del ataque químico empleado (en este caso una pendiente de 83°).

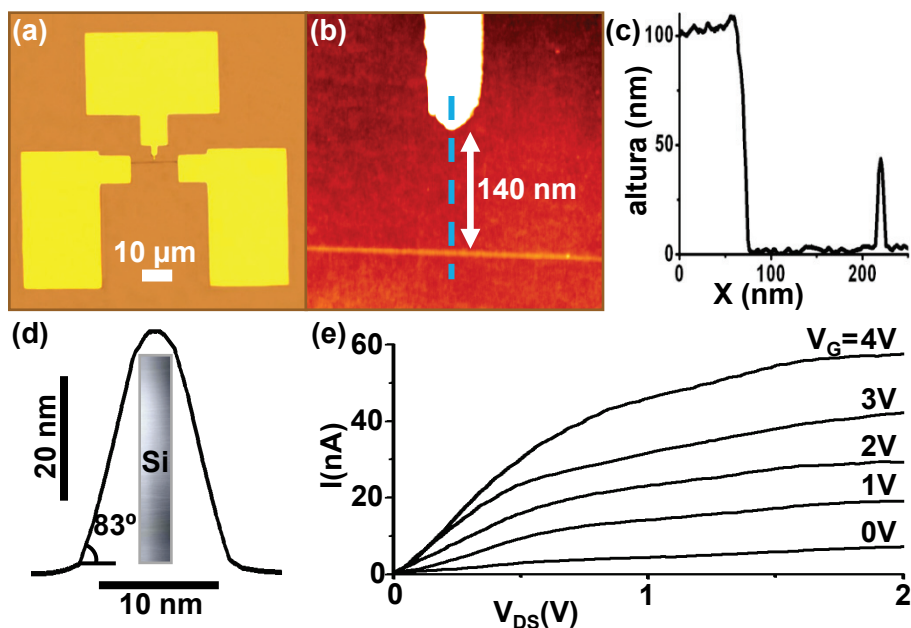


Figura 5.11: Imágenes de un transistor basado en un nanohilo de silicio de 4nm de anchura.

(a) Imagen mediante microscopio óptico de un SiNW cuyos extremos han sido conectados a sendos electrodos de oro. Un tercer electrodo lateral de oro sirvió para prefijar la orientación y posición del nanohilo.

(b) Imagen AFM en modulación de amplitud del electrodo de puerta lateral y el nanohilo.

(c) Perfil topográfico a lo largo de la línea discontinua dibujada en (b).

(d) Perfil topográfico del nanohilo y su reconstrucción mediante deconvolución de la punta.

(e) Características I-V del dispositivo para voltajes de puerta entre 0 y 4 V.

En la figura 5.4 se demuestra cómo mediante un plasma RIE con las mismas condiciones empleadas en la fabricación de nanohilos se producen paredes verticales en ataques de 1000 nm de profundidad. Esto nos lleva a concluir que los nanohilos fabricados con RIE tienen una sección rectangular con un espesor lateral de 4 nm (ver figura 5.11 d). Esta conclusión está fundamentada en el hecho de que la obtención de imágenes con AFM conlleva un efecto de convolución entre las nanoestructuras y la punta del microscopio (ver apéndice B).

Tanto para la toma de las imágenes como de los perfiles mostrados en la figura 5.11 se emplearon superpuntas de silicio con un ápice de 2 nm de tamaño y un ángulo semicónico de 8° . El ángulo aparente medido entre las paredes del nanohilo de silicio y la punta es de 83° . Un valor cercano al ángulo existente entre la cara lateral de la punta y la superficie media del sustrato ($\sim 82^\circ$). Esta coincidencia prueba que las imágenes y perfiles obtenidas con el AFM son el resultado de la convolución de una punta cónica de 8° de ángulo y el nanohilo.

La sección del SiNW fabricado es equivalente a la sección de un nanohilo cilíndrico de 6,6 nm de radio. Mediante el espesor del SOI empleado (55 nm) y las condiciones del ataque químico con RIE se definió la altura final del nanohilo (~ 35 nm). Hay que considerar que sobre el nanohilo de la figura 5.11 d se encuentran aún los 2,5 nm de óxido de silicio fabricados mediante oxidación local como máscara para el ataque químico.

La figura 5.11 muestra la respuesta electrónica del transistor fabricado a partir de un nanohilo de silicio de 4 nm de canal. Aún con la posibilidad de aplicar los distintos valores de voltaje de puerta al electrodo lateral, las curvas I-V de este transistor mostradas en la figura 5.11 c fueron obtenidas mediante la aplicación de un voltaje de puerta en la capa inferior del SOI (parte trasera de la muestra).

5.3.1.3. Versatilidad de la técnica. Fabricación de SiNWs con formas predefinidas

La geometría del SiNW mostrado en la figura 5.12 ilustra la flexibilidad de la técnica de oxidación local por AFM para fabricar nanohilos de silicio con formas geométricas arbitrarias. El termino "NANO" fabricado con un solo nanohilo contiene elementos lineales y circulares. En particular, el círculo tiene un diámetro de 550 nm.

Para hacer el proceso compatible con CMOS, el SiNW fue atacado mediante RIE y contactado con electrodos micrométricos por medio de una metalización de platino (90 nm) sobre titanio (10 nm). Mediante las técnicas de reconstrucción de imagen detalladas en el apéndice B se realizó una estimación de las dimensiones reales del mismo (ver figura 5.12 c). Esta reconstrucción muestra un SiNW de 14 nm de anchura y 36 nm de altura. La figura 5.12 c muestra el comportamiento del nanohilo fabricado como transistor de efecto campo ante la aplicación de voltajes de puerta entre 0 y 4 V.

La resistencia total del dispositivo $R_t = 3 \text{ M}\Omega$ puede obtenerse de la pendiente a voltaje de puerta nulo mostrada en la figura 5.12 d. Este valor de la resistencia incluye la resistencia de contacto entre los extremos del nanohilo y los electrodos de platino (R_{Ci}), la resistencia del circuito externo de medida (R_{ext}) y la resistencia del nanohilo (R_{NW}):

$$R_t = R_{C1} + R_{C2} + R_{NW} + R_{ext} \quad (5.1)$$

El valor de R_{NW} puede ser obtenido a partir del valor de la resistividad del silicio superficial del SOI ($\rho = 0,01 - 0,02 \Omega \cdot \text{cm}$) y las dimensiones del nanohilo aplicando la ley de Ohm:

$$R_{NW} = \rho \frac{L}{A} \quad (5.2)$$

donde $L = 7,22 \mu\text{m}$ es la longitud del nanohilo y $A = 504 \text{ nm}^2$ el área de su sección lateral. Para dichos valores se obtiene un valor de la re-

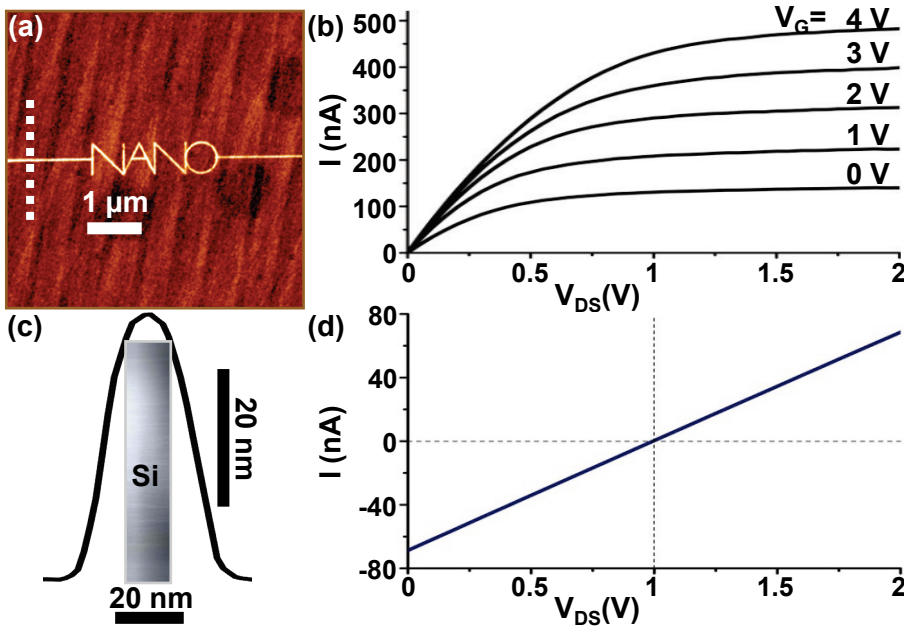


Figura 5.12: Demostración de la versatilidad de la técnica de fabricación de SiNWs.

- (a) Imagen AFM de un SiNWs diseñado con la forma caligráfica del término "NANO".
- (b) Curvas I-V del nanohilo mostrado en (a) para valores de voltaje de puerta entre 0 y 4 V.
- (c) Perfil topográfico del nanohilo y reconstrucción de su superficie real.
- (d) Respuesta eléctrica lineal del SiNW en ausencia de voltaje de puerta aplicado.

sistencia del nanohilo $R_{NW} = 2,8 \text{ M}\Omega$. Dada la similitud existente entre los valores de las resistencias R_{NW} y R_t puede afirmarse que existe una buena concordancia entre los valores teóricos (ley de Ohm) y los experimentales. Esta concordancia indica que tanto el valor de la resistencia de contacto del nanohilo (R_{Ci}) como el de la resistencia del sistema de medida (R_{ext}) son despreciables frente a R_{NW} , lo que implica que la respuesta eléctrica del dispositivo está completamente determinada por el nanohilo de silicio. Así mismo, se observa cómo el proceso de nanofabricación con que se genere la máscara de SiO_2 no altera las propiedades del nanohilo final.

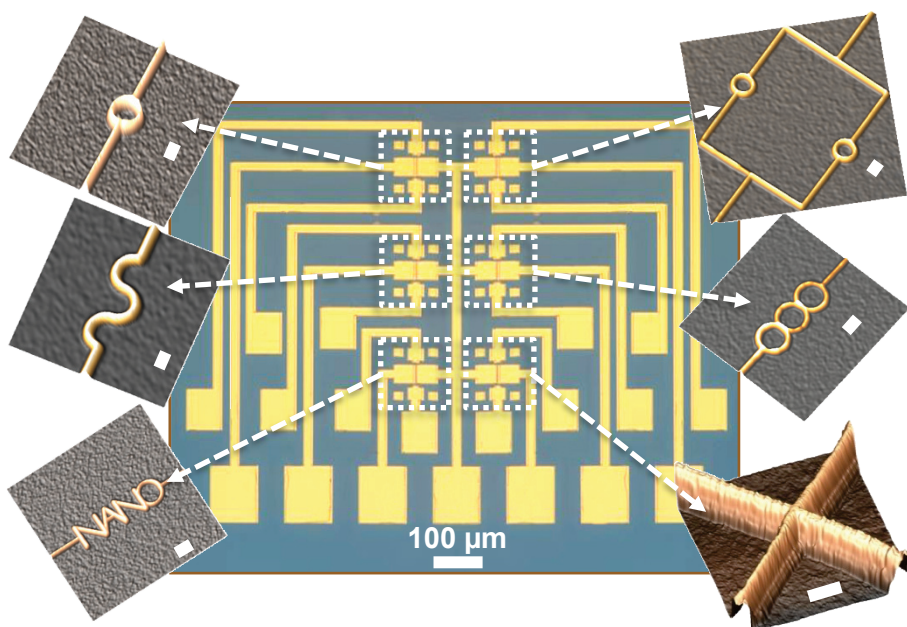


Figura 5.13: Fabricación de SiNWs con diferentes geometrías sobre posiciones predeterminadas de un mismo dispositivo.

Representaciones topográficas tridimensionales de los diferentes SiNWs fabricados en distintas regiones de un dispositivo micrométrico. Las escalas blancas indican una longitud de 100 nm.

La figura 5.13 muestra cómo la técnica que se ha desarrollado para la fabricación de dispositivos basados en nanohilos de silicio permite integrar en las posiciones deseadas de un dispositivo micrométrico SiNWs con formas predefinidas. Esta versatilidad en la fabricación no ha sido igualada en la actualidad por ninguna técnica de síntesis de nanohilos de silicio basada en la aproximación "bottom-up" de la nanotecnología [7, 8, 10].

Recientemente, esta técnica de fabricación de transistores basados en SiNW se ha implementado sobre superficies de cm^2 mediante litografía de oxidación en paralelo. Con esta técnica, el proceso gana aún más en versatilidad al possibilitarse la creación de millones de transistores basados en SiNW paralelos mediante un único proceso de fabricación.

5.3.2

Fabricación de fotosensores combinando las propiedades de los nanohilos de silicio y las nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas encuentran su principal característica en el hecho de contener un número determinado de electrones libres confinados en un espacio muy pequeño. Este hecho le aporta a las nanopartículas propiedades como la resonancia plasmónica, propiedad mediante la cual pueden interactuar específicamente con la luz. Esta propiedad queda claramente de manifiesto en el caso del oro, donde disoluciones de distintos tamaños de nanopartículas presentan colores que van desde el púrpura hasta el marrón [54]. Este cambio de color viene dado por la oscilación colectiva de los electrones al interactuar con la luz. Las nanopartículas de oro sintetizadas exhibían un valor del potencial Z^1 de $47,89 \pm 3 \text{ mV}$. Este elevado valor garantiza una baja formación de agregados en las deposiciones de nanopartículas.

La figura 5.15 muestra el diseño de un dispositivo fotosensor a partir de un nanotransistor basado en un nanohilo de silicio. Sobre la superficie del SiNW, mediante una funcionalización clic, se ha depositado una monocapa de nanopartículas de oro (ver figura 5.15 d) cuya respuesta lumínica condicionará el transporte de carga a lo largo del nanohilo. De esta manera, para un voltaje V_{DS} constante, la detección de cambios en I_{DS} indicará la interacción de las nanopartículas con la luz incidente, lo que hará que el dispositivo actúe como un sistema fotosensor.

La figura 5.16 muestra las distintas medidas realizadas sobre un nanotransistor basado en un nanohilo de silicio antes y después de convertirlo en fotosensor mediante el anclaje de nanopartículas metálicas sobre su superficie. Los voltajes de puerta se aplicaron en la parte trasera de

¹El potencial zeta es la medida de la fuerza eléctrica repulsiva que existe entre las partículas de una disolución coloidal. Cuanto mayor sea esta fuerza dispersora, mayor estabilidad tendrá la solución y mayor será su capacidad para acarrear partículas en suspensión.

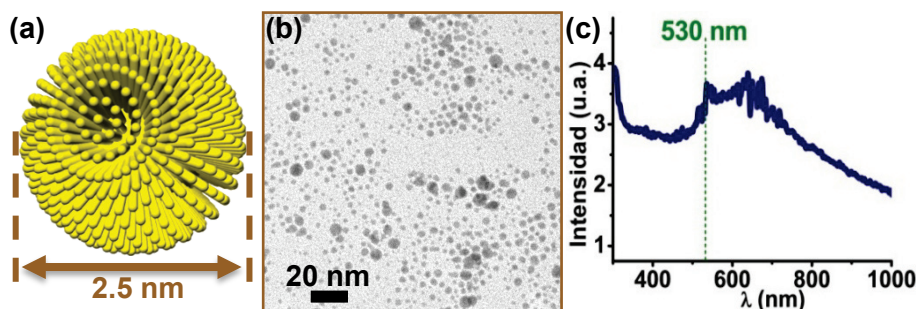


Figura 5.14: Caracterización de la estructura y la absorción lumínica de las nanopartículas de oro empleadas.

- (a) Representación tridimensional de las nanopartículas de oro sintetizadas y la distribución de su funcionalización sobre la misma..
- (b) Imagen TEM de las nanopartículas.
- (c) Espectro de absorción de las nanopartículas de oro sintetizadas.

la muestra. Comparando las gráficas mostradas en las figuras 5.16 a y 5.16 b puede verse el efecto que el elevado potencial Z de las nanopartículas causa sobre el SiNW incluso en ausencia de luz. Las figuras 5.16 c y 5.16 d muestran cómo el SiNW ve modificada la corriente que circula a su través al modificarse la carga contenida en las nanopartículas mediante la exposición del dispositivo a la luz. Cuanto más cercana sea la frecuencia de la luz incidente a la frecuencia de resonancia plasmón de las nanopartículas de oro depositadas sobre el SiNW mayor será el cambio en la corriente experimentado por el fotosensor.

La figura 5.17 muestra la respuesta lumínica de los fotosensores que se han fabricado ante distintos pulsos de luz. Como puede verse, la intensidad I_{DS} para un voltaje fijo de $V_{DS} = 1$ V se ve afectada por la presencia de luz. Cuando se aplica sobre el dispositivo fotosensor una luz cuya frecuencia es cercana a la excitación plasmónica de las nanopartículas se produce una gran variación en la corriente que transporta el nanohilo (ver figura 5.17 a). Es en este caso cuando se obtiene una respuesta *encendido/apagado* máxima ante la señal lumínica.

Para comprobar la velocidad de respuesta del dispositivo fotosensor se empleó un estroboscopio de luz blanca. La figura 5.17 b muestra cómo el dispositivo fotosensor es capaz de detectar pulsos de luz de 0,2 ms

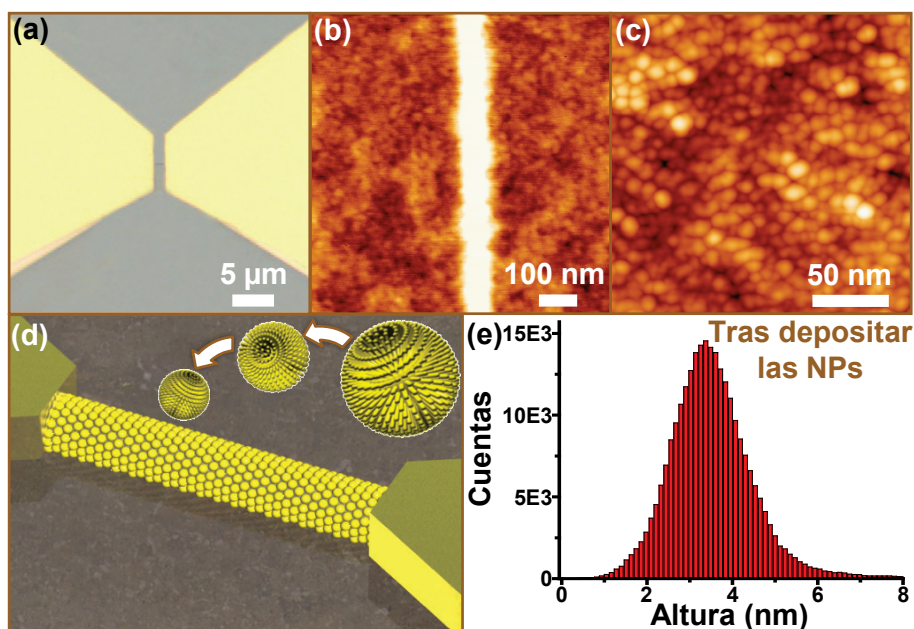


Figura 5.15: Fotosensor creado mediante la deposición de una monocapa de nanopartículas metálicas sobre la superficie de un nanotransistor basado en un nanohilo de silicio.

- (a) Electrodo fuente y drenador conectando ambos lados de un nanohilo de silicio.
- (b) Nanohilo de silicio.
- (c) Superficie de silicio cubierta con una monocapa de nanopartículas metálicas mediante una funcionalización clic.
- (d) Esquema tridimensional que muestra la distribución de las nanopartículas de oro sobre el dispositivo final.
- (e) Distribución de alturas sobre (c).

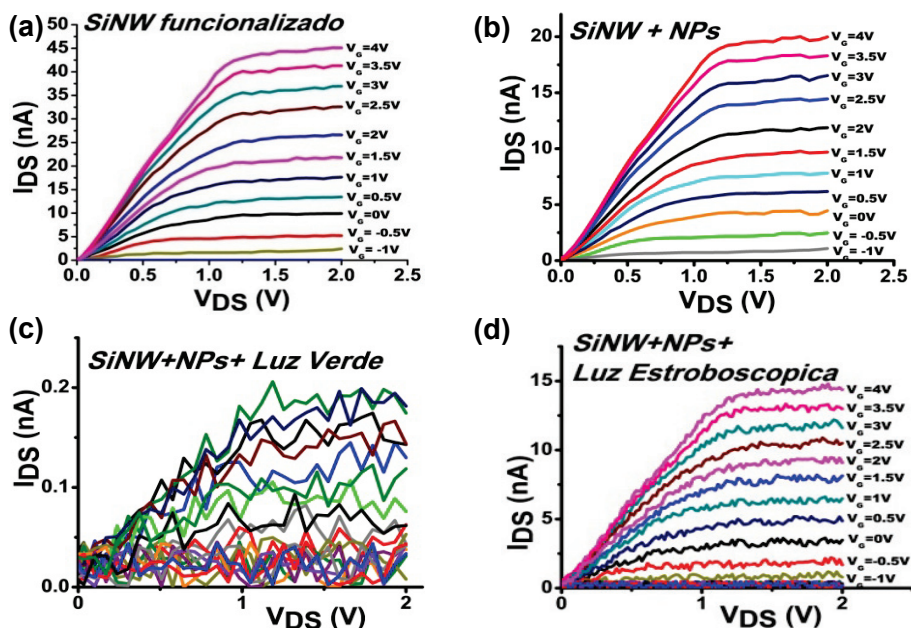


Figura 5.16: Características I-V del nanotransistor antes y después de combinar las propiedades eléctricas del SiNW con las propiedades físicas de las nanopartículas metálicas.

- (a) Curvas I-V del nanotransistor basado en un único SiNW para distintos voltajes de puerta.
- (b) Curvas I-V del nanotransistor para distintos V_G tras el anclaje de las nanopartículas sobre la superficie del SiNW. Las medidas se realizaron en ausencia de luz.
- (c) Curvas I-V del nanotransistor cuando las nanopartículas de su superficie fueron excitadas mediante luz con una frecuencia igual a la frecuencia de resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas.
- (d) Curvas I-V del mismo dispositivo ante la incidencia directa de luz blanca procedente de una lámpara estroboscópica de xenon.

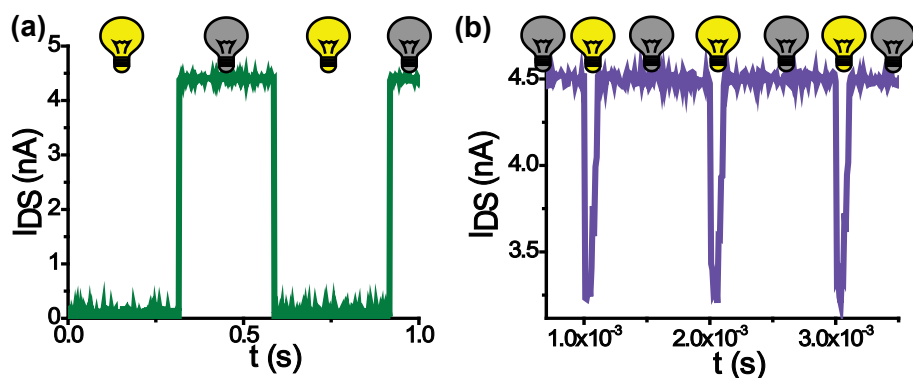


Figura 5.17: Respuesta lumínica de los dispositivos fotosensores fabricados.

(a) Cambios en la I_{DS} para un $V_{DS} = 1$ V debidos a la respuesta lumínica del fotosensor ante una luz verde monocromática de frecuencia muy próxima al plasmón de las nanopartículas de oro.

(b) Respuesta lumínica del fotosensor ante los flashes de luz blanca de un estroboscopio.

de duración, lo que demuestra una elevada velocidad de respuesta. Es igualmente notable el hecho de que este fotosensor no se sature por efecto de la luz, lo que le permite volver a su estado primitivo cuando el impulso lumínico termina.

La tabla 5.2 aporta una comparativa entre los fotosensores convencionales y los nanofotosensores que se han fabricado mediante la combinación de las propiedades de los nanohilos de silicio y las nanopartículas de oro².

5.4 Conclusiones

Se ha desarrollado un método de fabricación de dispositivos basados en nanohilos de silicio mediante la combinación de la litografía por oxi-

²Se han comparado fotosensores SiNW+ AuNPs con una anchura de 55 nm de $2 \mu\text{m}$ de longitud frente a los mejores fotosensores de silicio actualmente en el mercado: www.osioptoelectronics.com y www.sales.hamamatsu.com.

	Fotosensores convencionales	Fotosensores SiNW+AuNPs	Grado de mejora
Sensibilidad	1 μ W	5,205 nW	200 veces más sensibles
Velocidad de respuesta	10 ns	0,11 ns	100 veces más rápidos
Superficie de detección	0,20 mm ²	3,47 · 10 ⁻⁷ mm ²	600000 veces más pequeños
Ruido	150 – 1000 nA	0,1 – 0,3 nA	2000 veces menos ruido

Tabla 5.2: Comparación entre las principales características de los fotosensores basados en SiNW y AuNPs y los fotosensores de silicio comerciales.

dación local y el ataque selectivo mediante RIE. Este método permite la fabricación de SiNW monocristalinos sobre posiciones específicas de un sustrato. Estos nanohilos de silicio exhiben una buena respuesta eléctrica, dominada por la geometría del SiNW.

Se ha demostrado cómo la implementación de la nanolitografía por oxidación local en la fabricación de los dispositivos es flexible y compatible con multitud de procesos estándar en tecnología. Para probar la versatilidad de la técnica, se han fabricado nanotransistores empleando nanohilos con formas lineales, angulares y circulares.

Con el objetivo de demostrar que esta técnica de fabricación de SiNW permite la fabricación de dispositivos complejos se ha diseñado un nanotransistor de 4 terminales mediante la fabricación de dos nanohilos de silicio perpendiculares. Mediante dispositivos con configuraciones similares es posible obtener un mayor número de dispositivos por unidad de área (6 en lugar de 2 en el caso mostrado).

Mediante un elevado control sobre las condiciones de fabricación se ha podido minimizar el tamaño de los nanohilos. De esta manera se han fabricado un nanotransistor basado en un nanohilo de silicio con una anchura de canal de 4 nm conectado mediante electrodos de tamaño

micrométrico. Las propiedades eléctricas de este nanotransistor de efecto campo están dominadas por las propiedades del nanohilo.

Los nanotransistores diseñados han demostrado tener aplicaciones sensoras. Se han fabricado dispositivos fotosensores mediante la combinación de las propiedades físicas de los SiNW y las nanopartículas metálicas. Para ello se han empleado funcionalizaciones clic para ensamblar nanopartículas de oro sobre la superficie de un nanohilo de silicio mediante enlaces covalentes. Dado que el número de cargas contenidas en las nanopartículas depende de las condiciones de iluminación a las que se encuentran expuestas, la detección de luz se ha producido indirectamente mediante la detección de los cambios en la corriente eléctrica que experimenta el nanohilo fruto de la carga contenida en las nanopartículas.

5.5

Perspectivas y trabajo futuro

El método de síntesis de nanohilos desarrollado en este capítulo ofrece un amplio abanico de posibilidades para un futuro inmediato.

La posibilidad que la técnica de fabricación desarrollada tiene para posicionar un SiNW de geometría predeterminada en cualquier zona de un dispositivo tiene importantes aplicaciones en el mundo de la nano-electrónica. Esto permitirá a futuro la fabricación de nanodispositivos multifuncionales que permitan la realización de multitud de medidas de manera simultánea.

La sensibilidad que exhiben estos nanohilos de silicio los convierten en sondas idóneas para gran variedad de sensores físicos, químicos y biosensores. La característica que más posibilidades ofrece a los nanohilos fabricados es su capacidad para combinar sus propiedades físicas con otros materiales. Esto ha permitido que se fabriquen fotosensores mediante la combinación de SiNW y nanopartículas metálicas. La combinación de nanohilos de silicio con diferentes nanopartículas, moléculas, proteínas

o células permitirán, a futuro, la fabricación de una gran variedad de sensores de alta sensibilidad.

En un futuro, la mejora de la resolución de otro tipo de litografías permitirá la fabricación de SiNW con un coste mucho más reducido sobre superficies de cm^2 .

Referencias

- [1] Maoz, R., Frydman, E., Cohen, S., and Sagiv, J. *Advanced Materials* **12**(10) (2000).
- [2] Namatsu, H., Kurihara, K., Nagase, M., and Makino, T. *Applied Physics Letters* **70**, 619 (1997).
- [3] Heo, K., Cho, E., Yang, J., Kim, M., Lee, M., Lee, B., Kwon, S., Lee, M., Jo, M., Choi, H., et al. *Nano Letters* **8**(12), 4523–4527 (2008).
- [4] Huang, Z., Fang, H., and Zhu, J. *Adv. Mater* **19**, 744–748 (2007).
- [5] Choi, Y., Zhu, J., Grunes, J., Bokor, J., Somorjai, G., et al. *Journal of Physical Chemistry B* **107**(15), 3340–3343 (2003).
- [6] Peng, K., Zhang, M., Lu, A., Wong, N., Zhang, R., and Lee, S. *Applied Physics Letters* **90**, 163123 (2007).
- [7] Ge, S., Jiang, K., Lu, X., Chen, Y., Wang, R., and Fan, S. *Advanced Materials* **17**(1), 56–61 (2005).
- [8] Hoeppener, S., Maoz, R., Cohen, S., Chi, L., Fuchs, H., and Sagiv, J. *Advanced Materials* **14**(15) (2002).
- [9] Park, W., Zheng, G., Jiang, X., Tian, B., and Lieber, C. *Nano Lett* **8**(9), 3004–3009 (2008).
- [10] Wang, D., Sheriff, B., McAlpine, M., and Heath, J. *Nano Research* **1**(1), 9–21 (2008).
- [11] Peng, K., Hu, J., Yan, Y., Wu, Y., Fang, H., Xu, Y., Lee, S., and Zhu, J. *Advanced Functional Materials* **16**(3), 387–394 (2006).

- [12] Wang, Y., Schmidt, V., Senz, S., and Gösele, U. *Nature nanotechnology* **1**(3), 186–189 (2006).
- [13] Legrand, B., Deresmes, D., and Stievenard, D. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **20**, 862 (2002).
- [14] Westwater, J., Gosain, D., and Usui, S. *Japanese journal of applied physics* **36**(10), 6204–6209 (1997).
- [15] Gole, J., Stout, J., Rauch, W., and Wang, Z. *Applied Physics Letters* **76**, 2346 (2000).
- [16] Fuhrmann, B., Leipner, H., Hoche, H., Schubert, L., Werner, P., and Gosele, U. *Nano Lett* **5**(12), 2524–2527 (2005).
- [17] Sunkara, M., Sharma, S., Miranda, R., Lian, G., and Dickey, E. *Applied Physics Letters* **79**, 1546 (2001).
- [18] Horcas, I., Fernandez, R., Gomez-Rodriguez, J., Colchero, J., Gomez-Herrero, J., and Baro, A. *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007).
- [19] Link, S. and El-Sayed, M. *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 4212–4217 (1999).
- [20] Cui, Y., Zhong, Z., Wang, D., Wang, W., and Lieber, C. *Nano Letters* **3**(2), 149–152 (2003).
- [21] Black, C. *Applied Physics Letters* **87**, 163116 (2005).
- [22] Goldberger, J., Hochbaum, A., Fan, R., and Yang, P. *Nano Letters* **6**(5), 973–977 (2006).
- [23] Fujiwara, A., Inokawa, H., Yamazaki, K., Namatsu, H., Takahashi, Y., Zimmerman, N., and Martin, S. *Applied Physics Letters* **88**, 053121 (2006).
- [24] Sang-MoKoo, M., Li, Q., ARichter, C., and Vogel, E. *Nanotechnology* **16**, 1482–1485 (2005).

- [25] Koo, S., Fujiwara, A., Han, J., Vogel, E., Richter, C., and Bonevich, J. *Nano Letters* **4**(11), 2197–2202 (2004).
- [26] Hofheinz, M., Jehl, X., Sanquer, M., Molas, G., Vinet, M., and Deleonibus, S. *Applied Physics Letters* **89**, 143504 (2006).
- [27] Menard, E., Lee, K., Khang, D., Nuzzo, R., and Rogers, J. *Applied Physics Letters* **84**, 5398 (2004).
- [28] Björk, M., Hayden, O., Schmid, H., Riel, H., and Riess, W. *Applied Physics Letters* **90**, 142110 (2007).
- [29] Patolsky, F., Zheng, G., and Lieber, C. *Nature Protocols* **1**(4), 1711–1724 (2006).
- [30] Bunimovich, Y. *Silicon nanowires as biological sensors and highly efficient thermoelectric materials*. PhD thesis, (2007).
- [31] Stern, E., Klemic, J., Routenberg, D., Wyrembak, P., Turner-Evans, D., Hamilton, A., LaVan, D., Fahmy, T., and Reed, M. *Nature* **445**, 519–522 (2007).
- [32] Hahm, J. and Lieber, C. *Nano Letters* **4**(1), 51–54 (2004).
- [33] Park, I., Li, Z., Pisano, A., and Williams, R. *Nano Lett* **7**(10), 3106–3111 (2007).
- [34] Martinez, J., Misra, N., Wang, Y., Stroeve, P., Grigoropoulos, C., and Noy, A. *Nano Letters* **9**(2), 914–918 (2009).
- [35] Patolsky, F., Zheng, G., and Lieber, C. *Anal. Chem* **78**(13), 4260–4269 (2006).
- [36] Patolsky, F., Zheng, G., Hayden, O., Lakadamyali, M., Zhuang, X., and Lieber, C. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **101**(39), 14017–14022 (2004).
- [37] Cui, Y., Wei, Q., Park, H., and Lieber, C. *Science* **293**(5533), 1289–1292 (2001).

- [38] Zhou, X., Hu, J., Li, C., Ma, D., Lee, C., and Lee, S. *Chemical Physics Letters* **369**(1-2), 220–224 (2003).
- [39] Wan, Q., Li, Q., Chen, Y., Wang, T., He, X., Li, J., and Lin, C. *Applied Physics Letters* **84**, 3654 (2004).
- [40] Patolsky, F., Zheng, G., and Lieber, C. *Nanomedicine* **1**(1), 51–65 (2006).
- [41] Zheng, G., Patolsky, F., Cui, Y., Wang, W., and Lieber, C. *Nature biotechnology* **23**, 1294–1301 (2005).
- [42] Cui, Y. and Lieber, C. *Science* **291**(5505), 851–853 (2001).
- [43] Sheu, J., Chen, C., You, K., and Tsai, S. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **22**, 3154 (2004).
- [44] Chan, C., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X., Huggins, R., and Cui, Y. (2007).
- [45] Tsakalakos, L., Balch, J., Fronheiser, J., Korevaar, B., Sulima, O., and Rand, J. *Applied Physics Letters* **91**, 233117 (2007).
- [46] Tian, B., Zheng, X., Kempa, T., Fang, Y., Yu, N., Yu, G., Huang, J., and Lieber, C. *Nature* **449**(7164), 885–889 (2007).
- [47] Feng, X., He, R., Yang, P., and Roukes, M. *Nano Letters* **7**(7), 1953–1959 (2007).
- [48] He, R. and Yang, P. *Nature nanotechnology* **1**(1), 42–46 (2006).
- [49] Jin, S., Fischetti, M., and Tang, T. *Journal of Applied Physics* **102**, 083715 (2007).
- [50] Jin, S., Park, Y., and Min, H. *Journal of Applied Physics* **99**, 123719 (2006).
- [51] Cui, Y., Duan, X., Hu, J., and Lieber, C. *J. Phys. Chem. B* **104**(22), 5213–5216 (2000).

- [52] Wang, J., Rahman, A., Ghosh, A., Klimeck, G., and Lundstrom, M. *Applied Physics Letters* **86**, 093113 (2005).
- [53] DeVries, G., Brunnbauer, M., Hu, Y., Jackson, A., Long, B., Neltner, B., Uzun, O., Wunsch, B., and Stellacci, F. *Science* **315**(5810), 358 (2007).
- [54] Jackson, A., Myerson, J., and Stellacci, F. *Nature Materials* **3**(5), 330–336 (2004).
- [55] Stellacci, F., Bauer, C., Meyer-Friedrichsen, T., Wenseleers, W., Alain, V., Kuebler, S., Pond, S., Zhang, Y., Marder, S., and Perry, J. *Phys. Lett* **73**, 1742 (1998).
- [56] Tseng, R., Tsai, C., Ma, L., Ouyang, J., Ozkan, C., and Yang, Y. *Nature nanotechnology* **1**(1), 72–77 (2006).
- [57] Leong, W., Lee, P., Mhaisalkar, S., Chen, T., and Dodabalapur, A. *Applied Physics Letters* **90**, 042906 (2007).
- [58] Prakash, A., Ouyang, J., Lin, J., and Yang, Y. *Journal of Applied Physics* **100**, 054309 (2006).
- [59] Kolb, H., Finn, M., and Sharpless, K. *Angewandte Chemie International Edition* **40**(11) (2001).
- [60] Kolb, H. and Sharpless, K. *Drug Discovery Today* **8**(24), 1128–1137 (2003).
- [61] Binder, W. and Sachsenhofer, R. *Macromolecular Rapid Communications* **28**(1) (2007).

Apéndices

A

Programas de litografía para la nanofabricación mediante AFM.

"La vida cobra sentido cuando se hace de ella una aspiración a no renunciar a nada".

José Ortega y Gasset (1883–1955).

LA fabricación de motivos nanométricos mediante litografía de fuerzas requiere el empleo de módulos de litografía que gestionan el proceso de nanofabricación a partir de unos parámetros fijados por el usuario. La fabricación de las nanoestructuras que se muestran a lo largo de esta tesis se ha realizado empleando un módulo de litografía incluido en la versión del microscopio de fuerzas que se ha utilizado, Nanoscope IIIa (Veeco, Santa Barbara).

En la ejecución de estos programas el microscopio finalizará el escaneo de la superficie para realizar los desplazamientos y la aplicación de voltajes que se definen en el código del programa con el objetivo de fabricar la nanoestructura en cuestión. Cuando el programa finaliza se retoma el escaneo normal de la superficie permitiendo visionar la nanoestructura fabricada.

A.1

Descripción del módulo de litografía empleado

El módulo de litografía que se ha empleado consta de

1. Un conjunto de librerías donde se detallan las funciones específicas para la litografía y las correcciones necesarias para evitar la distorsión de los motivos fabricados por efecto de la deriva¹ o la histéresis².
2. Un compilador C, que será donde se codifiquen detalladamente el motivo a fabricar haciendo uso de las funciones específicas definidas en las librerías.

Entre la multitud de funciones relacionadas con la nanofabricación disponibles cabe destacar las siguientes:

- *LithoPulse(lsAna2, Vox, timeox)*: Esta función aplica entre punta y muestra un pulso de voltaje de intensidad "*Vox*" y duración "*timeox*" a través del canal "*lsAna2*". La aplicación de pulsos de voltaje nos permitirá confinar reacciones electroquímicas para fabricar gran variedad de motivos predefinidos.
- *LithoFeedback(X)*: Corta (si $X = 0$) o activa (si $X = 1$) el sistema de retroalimentación por el cual el microscopio controla la amplitud de oscilación de la micropalanca. Esta instrucción se usa para impedir que la unidad de control separe la punta de la muestra cuando la amplitud de oscilación de la punta se ve reducida por la formación de un menisco de agua en el proceso de nanofabricación.

¹Los sistemas piezoeléctricos no responden de manera inmediata a una tensión aplicada. Esta dependencia temporal de la respuesta se conoce cómo deriva.

²La histéresis es la tendencia de un material piezo eléctrico a conservar su movimiento en ausencia del voltaje que lo ha generado.

- *LithoTranslate(a,b,c)*: Desplaza la punta una distancia " a " en el eje X y una distancia " b " en el eje Y a una velocidad de " $c \mu\text{m/s}$ ". Se empleará esta instrucción para mover la punta desde el centro de una nanoestructura al lugar de fabricación de la siguiente dentro del motivo.

A.1.1

Programa para la fabricación de matrices de puntos de SiO₂

Se ha diseñado un programa genérico que fabrica matrices de puntos de SiO₂ controlando su distancia en el eje X e Y mediante la oxidación local de substratos de silicio. Si denominamos "*paso*" a la distancia entre puntos dentro de la misma línea, "*sep_lines*" a la distancia entre las líneas que fabrica el programa y "*ancho_punto*" a la anchura de las nanoestructura fabricadas con cada pulso aplicado tendremos que:

- Si $\text{paso} = \text{sep_lines} > \text{ancho_punto}$: El programa fabricará una matriz cuadrada de nanoestructuras puntuales como el que puede verse en la figura 2.6.
- Si $\text{paso} < \text{ancho_punto}$ y $\text{sep_lines} > \text{ancho_punto}$: Se fabricarán un conjunto de líneas paralelas como el mostrado en la figura 4.7 d.
- Si $\text{paso} = \text{sep_lines} < \text{ancho_punto}$: El programa fabricará una franja de SiO₂ como la mostrada en la figura 3.11 a cuya anchura y altura dependerán del número de puntos que se fabriquen en el eje X y el eje Y.

A continuación se expone el código del programa empleado para la fabricación de una franja de SiO₂ con cada una de las instrucciones detalladas.

```
//PROGRAMA PARA LA FABRICACIÓN DE UNA FRANJA DE ÓXIDO
//DE SILICIO DE 500 nm DE BASE Y 1 MICRA DE ALTURA.
//Todo texto situado tras "//" es un comentario.
// Las unidades por defecto del programa son:
//      Distancia: micras.
//      Voltaje: voltios.
//      Tiempo: segundos.

#include <litho.h> //llamada a la biblioteca donde
//las funciones de litografía están definidas.

void main() //Cuerpo del programa.
{
LITHO_BEGIN //Se carga el módulo de litografía.

//CONDICIONES PARA LA OXIDACIÓN LOCAL DE LA FRANJA:
//*****
    double Vox=-10.5; //voltajes negativos indican
                      //que la punta quedará polarizada
                      //negativamente respecto a la muestra.

    double timeox=0.0001; //duración de los pulsos
                          //de voltaje aplicados(0.1ms).

    double paso=0.010; //distancia en X entre un
                       //punto y el siguiente (10nm).

    double sep_lines=0.015; //distancia en Y entre
                             //un punto y el siguiente.

    double longitud=1; //longitud de la franja
                       //(1 micra).

    double anchura=0.5; //base de la franja
                       //(500nm).

//*****
```



```
//variables internas del programa:
    double n_puntos=longitud/paso; //número de
        //puntos que se fabricarán
        //por cada línea.

    double n_lineas=base/sep_lines; //número de
        //líneas que compondrán la franja.

LithoScan(FALSE); //Se detiene el escaneo de la
    //superficie.
LithoCenterXY(); //Se coloca la punta en el centro
    //del área escaneada.
LithoPause(1); //Pausa para relajar el piezo antes
    //de la oxidación local de la franja
    //sobre la superficie.

int i=0, j=0; //Se inician los contadores de
    //puntos y líneas antes de la oxidación.

do //bucle para trasladar la punta desde el final
    //de una línea hasta el comienzo de la siguiente.
{
    do //bucle para la realización individual de
        //cada línea de la franja.
        {
            LithoFeedback(0); //Se corta el control
                //que el AFM mantiene en la oscilación
                //de la micropalanca.

            LithoPulse(lsAna2,Vox,timeox); //Se aplica
                //el pulso que generará uno de los puntos
                //que integrarán la franja.

            LithoFeedback(1); //Se reactiva el control
                //que el AFM mantiene en la oscilación de
```

```
//la micropalanca.

    LithoTranslate(paso,0,1); //Se desplaza la
//la punta desde la estructura generada hasta
//la siguiente a una velocidad de 1micra/s.

        i=i+1; //se incrementa el contador
            //en una unidad.
    }
    while(i<n_puntos); //Este bucle terminará cuando
        //el número de puntos fabricados
        //en la línea la confiera a esta
        //una longitud= 1 micra.

LithoTranslate(-longitud,0,1); //volvemos al inicio
//de la linea que acaba de fabricarse.

LithoTranslate(0,sep_lines,1); //subimos en Y hasta el
//origen de la siguiente linea.

}
while(j<n_lines); //Este bucle finalizará cuando el
//número de líneas fabricadas confiera
//a la franja una anchura=500nm.

LITHO_END //Se descarga el módulo de litografía
//devolviendo al AFM a su escaneo normal de
//la superficie.

}
//FIN DEL PROGRAMA PARA LA FABRICACIÓN DE UNA FRANJA
//DE ÓXIDO DE SILICIO DE 500 nm DE BASE Y 1 MICRA DE
//ALTURA.
```

B

Reconstrucción de imágenes AFM distorsionadas por el tamaño finito de la punta.

"Triunfa quien nunca descansa, quien con el corazón y la sangre sólo piensa en lograr lo imposible."

Johann Wolfgang Goethe (1749–1832).

EL Microscopio de Fuerzas Atómicas emplea como sonda sensora de la superficie una punta afilada con un radio en su ápice en el rango $2 - 20$ nm. Debido al tamaño finito del radio de la punta las imágenes adquiridas mediante microscopía de fuerzas se ven distorsionadas. Esta distorsión es proporcional al radio de la punta, de manera que si las estructuras que se desea caracterizar con el AFM tienen dimensiones comparables al radio de la punta es necesario reconstruir las medidas adquiridas aplicando un proceso de deconvolución del efecto finito de la punta.

Este apéndice está dedicado a la teoría que subyace al protocolo seguido a lo largo de la tesis para reconstruir las medidas reales de las nanoestructuras, moléculas o nanodispositivos que se caracterizaron topográficamente mediante microscopía de fuerzas.

B.1

Introducción

El principal objetivo del microscopio de fuerzas atómicas es la adquisición de imágenes con resolución nanométrica [9]. Para ello el AFM emplea como sonda una punta con un ápice muy afilado. Considerando que las puntas de AFM tienen un diámetro finito, cada imagen adquirida es una convolución de la superficie topográfica real y la forma de la punta. De esta forma, en las estructuras medidas se obtienen anchuras más grandes que las reales dependiendo del radio del ápice de la punta, que suele estar entorno a los 10 nm, por lo tanto la convolución será importante sólo cuando se midan partículas de diámetros en el mismo orden de magnitud [3].

La imagen aparente y la imagen real mantienen una relación no lineal, lo que impide el empleo de un método de deconvolución lineal [4, 6]. Por lo tanto, se recurrirá a un método de transformación no lineal para reconstruir la imagen real a partir de la imagen aparente adquirida y la geometría conocida de la punta [1].

B.2

Teoría general

Cuando la relación de aspecto (altura/anchura) de las estructuras escaneadas es elevada la punta del AFM interacciona con la estructura con un punto de su cono en vez de con su ápice (ver figura B.1).

El resultado es una imagen AFM donde los laterales de la estructura escaneada se ven desplazados a ambos lados de la misma incrementando así su tamaño aparente [7, 8].

La imagen real puede ser reconstruida a partir de la imagen distorsionada si se conoce el verdadero punto de contacto entre punta y muestra que puede ser calculado a partir de la imagen adquirida y la forma de la

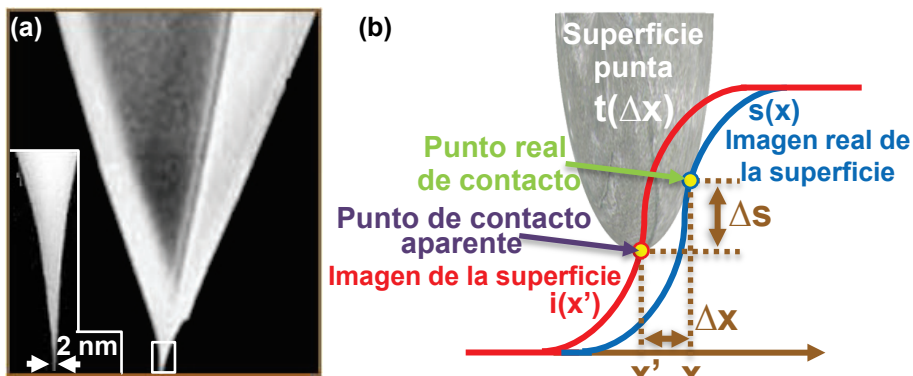


Figura B.1: Efecto de convolución de las imágenes de AFM producido por el tamaño finito de la punta.

(a) Imágenes de las puntas ultraafiladas empleadas para caracterizar la topográfica de nanoestructuras con elevada precisión.

(b) Esquema del escaneo distorsionado realizado por una punta de dimensiones finitas sobre una estructura con una alta relación de aspecto. La imagen real de la estructura puede reconstruirse calculando Δx y Δs a partir de la imagen distorsionada y la geometría de la punta.

punta [2]. De manera que, para transformar las imágenes AFM distorsionadas por el radio finito de la punta en imágenes de la superficie real, será necesario calcular los siguientes valores:

1. x : Punto de contacto real.
2. x' : Punto de contacto aparente.
3. Δx : La distancia lateral entre el punto de contacto real y el punto de contacto aparente.
4. Δs : La distancia vertical entre el punto de contacto real y el aparente (ver figura B.1).
5. $t(\Delta x)$: Superficie que describe la punta. Esta superficie, considerando que la muestra se mueve con respecto a la estructura $s(x)$, es función sólo de Δx y no de x o x' .

Dado que $s(x)$ y $t(\Delta x)$ tienen la misma tangente en su punto de contacto las pendientes de la superficie de la punta y la superficie real serán iguales en dicho punto, por lo que:

$$\frac{dt}{d\Delta x}(\Delta x) = \frac{ds}{dx}(x) \quad (\text{B.2.1})$$

A medida que la punta se mueve x' cambia. Δx será, por tanto, función de x' :

$$\Delta x = \Delta x(x') \quad (\text{B.2.2})$$

y dado que $\Delta x = x - x'$:

$$x = x' + \Delta x(x'). \quad (\text{B.2.3})$$

De la misma manera, por definición de Δs :

$$s(x) = i(x') + \Delta s(x') \quad (\text{B.2.4})$$

donde $\Delta s(x')$ se expresa en términos de $t(\Delta x)$ mediante:

$$\Delta s(x') = t[\Delta x(x')] \quad (\text{B.2.5})$$

tomando la derivada de la ecuación B.2.3 tenemos:

$$\frac{dx}{dx'} = 1 + \frac{d\Delta x}{dx'}(x'), \quad (\text{B.2.6})$$

usando las ecuaciones B.2.1, B.2.4 y B.2.5 entonces:

$$\begin{aligned} \frac{di}{dx'}(x') &= \frac{ds}{dx}(x) \frac{dx}{dx'} - \frac{dt}{d\Delta x}(\Delta x) \frac{d\Delta x}{dx}(x') \\ &= \frac{ds}{dx}(x) \left[\frac{dx}{dx'} - \frac{d\Delta x}{dx'}(x') \right] \\ &= \frac{ds}{dx}(x). \end{aligned} \quad (\text{B.2.7})$$

Esta expresión demuestra que la pendiente de la imagen aparente en x' es igual a la pendiente de la superficie real en x .

Empleando ahora la ecuación B.2.1 tenemos:

$$\frac{dt}{d\Delta x}(\Delta x) = \frac{di}{dx'}(x'). \quad (\text{B.2.8})$$

Esta ecuación puede ser invertida para hallar el valor $\Delta x(x')$ si la superficie de la punta $t(\Delta x)$ y la imagen aparente de la estructura, $i(x')$ son conocidas.

Una vez que se conoce $\Delta x(x')$ la ecuación B.2.3 puede ser invertida para calcular $x'(x)$. Finalmente, $x'(x)$ puede sustituirse en la ecuación B.2.4 para encontrar $s(x)$.

B.3 Reconstrucción de imágenes mediante aproximación parabólica

Realizar este tipo de deconvoluciones no lineales para reconstruir la imagen real de la estructura escaneada conlleva recurrir a transformaciones de Legendre, con la consiguiente aumento en la complejidad del cálculo.

Con objeto de simplificar los cálculos es recomendable recurrir a la aproximación parabólica de la punta y la muestra [10].

El ápice de la punta del AFM es aproximadamente parabólico, lo que permite describir la superficie de la punta como:

$$t(\Delta x) = \frac{1}{2} \frac{|\Delta x|^2}{R}. \quad (\text{B.3.9})$$

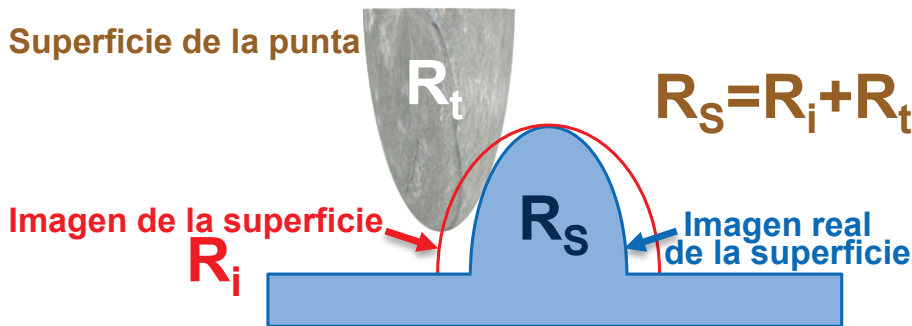


Figura B.2: Reconstrucción de la imagen real de la nanoestructura mediante la aproximación parabólica de la punta y la nanoestructura.

La forma de la superficie real reconstruida es también parabólica, con un radio de curvatura suma del radio de la punta y el radio de curvatura de la imagen distorsionada.

y los valores de Δx y Δs como:

$$\Delta x = R \frac{\partial i}{\partial x'}(x), \quad (\text{B.3.10})$$

$$\Delta s = \frac{1}{2} R \left| \frac{\partial i}{\partial x'}(x') \right|^2. \quad (\text{B.3.11})$$

La superficie de la estructura escaneada puede igualmente ser aproximada mediante una parábola

$$i(x') = \frac{x'^2}{2R_i}, \quad (\text{B.3.12})$$

donde R_i es el radio de curvatura de la estructura (ver figura B.2).

Si R_t es el radio de curvatura de la punta empleando la ecuación B.3.11 puede encontrarse la imagen real de la estructura

$$s(x) = \frac{R_t}{2R_i^2} x'^2, \quad (\text{B.3.13})$$

La reconstrucción se completa expresando s en términos de x

$$\begin{aligned}
 x &= x' + \Delta x(x') \\
 &= \left(1 + \frac{R_t}{R_i}\right) x',
 \end{aligned}
 \tag{B.3.14}$$

de manera que

$$s(x) = \frac{x^2}{2(R_i + R_t)}, \tag{B.3.15}$$

expresión que tiene la misma forma que la ecuación B.2.3 lo que indica que la nueva superficie reconstruida tiene a su vez forma parabólica con un radio de curvatura $R_i + R_t$ en vez de R_i .

Por tanto, si la imagen de la estructura tiene un radio negativo de curvatura (es una estructura tipo protrusión) la estructura reconstruida será más estrecha y afilada, mientras que si la estructura tiene un radio positivo de curvatura (es una estructura tipo agujero) su reconstrucción es más ancha.

B.4

Imágenes irreconstructibles: Contacto doble de la punta

Cuando la curvatura de la estructura que se escanea excede la curvatura de la punta existirán regiones donde la punta del microscopio contacte simultáneamente en dos puntos [5, 3]. La porción de estructura entre los dos puntos de contacto doble no será registrada por la punta de manera que la imagen AFM resultante no contendrá información de esa región y no será posible reconstruirla mediante ningún algoritmo.

Por tanto, las imágenes AFM que contienen regiones donde la punta realiza un contacto doble podrán ser tan solo reconstruidas en las zonas registradas por la punta del AFM dejando una "zona oscura" en la región situada entre los puntos de contacto dobles.

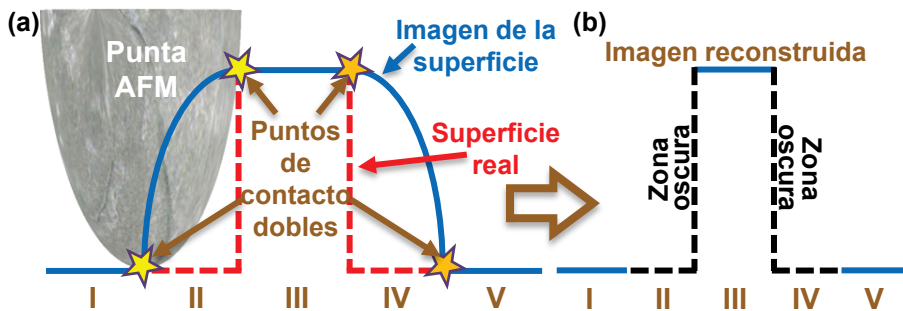


Figura B.3: Reconstrucción de la imagen AFM obtenida en el caso de la existencia de puntos de contacto doble.

(a) Imagen distorsionada adquirida por AFM. La imagen tomada carece de información en las regiones comprendidas entre los puntos de contacto doble.

(b) Reconstrucción de la imagen AFM obtenida en (a). Las regiones entre los puntos de contacto doble no pueden reconstruirse por falta de información quedando como "zonas oscuras".

Considerando la estructura y la imagen AFM de la figura B.3 la función de la superficie reconstruida será:

$$s(x) = \begin{cases} 0, & x < -\frac{1}{2}w \\ h, & -\frac{1}{2}w \leq x \leq \frac{1}{2}w \\ 0, & x > \frac{1}{2}w, \end{cases} \quad (\text{B.4.16})$$

donde h es la altura de la estructura tipo escalón y w es su anchura. La punta se aproximó con una parábola:

$$t(\Delta x) = \frac{\Delta x^2}{2R}, \quad (\text{B.4.17})$$

donde R es el radio de curvatura del ápice de la punta.

La función que describe la imagen obtenida con el AFM es :

$$i(x') = \begin{cases} 0, & x' < -\frac{1}{2}w - \sqrt{2Rh}, & \text{región I} \\ h - \frac{(x' + \frac{1}{2}w)^2}{2R}, & -\frac{1}{2}w - \sqrt{2Rh} \leq x' < \frac{1}{2}w, & \text{región II} \\ h, & -\frac{1}{2}w \leq x' < \frac{1}{2}w, & \text{región III} \\ h - \frac{(x' - \frac{1}{2}w)^2}{2R}, & \frac{1}{2}w \leq x' < \frac{1}{2}w + \sqrt{2Rh}, & \text{región IV} \\ 0, & x' > \frac{1}{2}w + \sqrt{2Rh}, & \text{región V.} \end{cases} \quad (\text{B.4.18})$$

Para encontrar $\Delta x(x')$ se emplea la ecuación B.3.10:

$$\Delta x = R \frac{di}{dx'}. \quad (\text{B.4.19})$$

Para encontrar $\Delta s(x')$ usaremos la ecuación B.3.11:

$$\Delta s(x') = \frac{1}{2}R \left| \frac{di}{dx'} \right|^2. \quad (\text{B.4.20})$$

Tras estos cálculos es posible encontrar el punto de contacto real x , y su altura $s(x)$ usando las ecuaciones B.2.3 y B.2.4 respectivamente.

En las regiones I, III y V la pendiente de la imagen es cero, lo que deja invariable la imagen. Para las regiones II y IV tenemos:

$$\Delta x = \begin{cases} -x' - \frac{1}{2}w, & \text{región II} \\ -x' + \frac{1}{2}w, & \text{región IV.} \end{cases} \quad (\text{B.4.21})$$

Si se usa la ecuación B.2.3:

$$x = x' + \Delta x = \begin{cases} -\frac{1}{2}w, & \text{región II} \\ \frac{1}{2}w, & \text{región IV,} \end{cases} \quad (\text{B.4.22})$$

lo que demuestra cómo todos los puntos en la región II de la imagen son reconstruidos en un único punto de lo que llamaremos superficies real,

$x = -1/2w$. Esto corresponde a la esquina superior de la estructura escalón escaneada, único punto donde el ápice de la punta contacta cuando escanea la región II. Lo mismo sucede en la región IV.

La diferencia de altura, $\Delta s(x')$ es:

$$\Delta s(x') = \begin{cases} \frac{(x' + \frac{1}{2}w)^2}{2R}, & \text{región II} \\ \frac{(x' - \frac{1}{2}w)^2}{2R}, & \text{región IV.} \end{cases} \quad (\text{B.4.23})$$

Donde si se usa la ecuación B.2.4:

$$s(x) = \begin{cases} h, & \text{región II} \\ h, & \text{región IV.} \end{cases} \quad (\text{B.4.24})$$

Este valor corresponde a la altura de las esquinas de la estructura, como era de esperar.

La reconstrucción final de la imagen se muestra en la figura B.3 b. Las regiones I, III y V son corregidas mientras que la transformación no asigna ningún valor a las regiones II o IV dejando como "zonas oscuras" las regiones comprendidas entre los puntos de contacto doble de la punta.

Referencias

- [1] Markiewicz, P. and Goh, M. *Langmuir* **10**(1), 5–7 (1994).
- [2] Markiewicz, P. and Goh, M. *Review of Scientific Instruments* **66**, 3186 (1995).
- [3] Bykov, V., Gologanov, A., and Shevyakov, V. *Applied Physics-Section A-Materials Science and Processing* **66**(5), 499–502 (1998).
- [4] Tabet, M. and Urban III, F. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **15**, 800 (1997).
- [5] Keller, D. *Surface Science* **253**(1-3), 353–364 (1991).
- [6] Rasa, M., Kuipers, B., and Philipse, A. *Journal of colloid and interface science* **250**(2), 303–315 (2002).
- [7] Paige, M., Rainey, J., and Goh, M. *Micron* **32**(3), 341–353 (2001).
- [8] Bardotti, L., Prevel, B., Melinon, P., Perez, A., Hou, Q., and Hou, M. *Surf. Sci Phys Rev B* **62**, 2835 (1997).
- [9] Meunier, V. and Lambin, P. *Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale* , 455 (2007).
- [10] Calabri, L., Pugno, N., Menozzi, C., and Valeri, S. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(47), 474208 (2008).

Conclusiones generales

A lo largo de esta tesis se ha desarrollado y optimizado una técnica de nanofabricación mediante microscopía de fuerzas basado en el confinamiento a nanoescala de reacciones electroquímicas en el interior de meniscos líquidos formados entre la punta del AFM y un sustrato de silicio al aplicar pulsos de voltaje. Se ha demostrado como esta nanolitografía, que anteriormente había sido desarrollada con éxito empleando meniscos de agua, puede también implementarse empleando meniscos líquidos de naturaleza no polar como octano y 1-octeno. La optimización de las condiciones de fabricación empleando meniscos líquidos de octano ha permitido fabricar, en condiciones ambiente, nanoestructuras de 2 nm de tamaño y una periodicidad de 6 nm estables químicamente. Esto demuestra como esta técnica supera en resolución al resto de nanolitografías de este tipo en un factor 2. Esta técnica de nanofabricación se ha desarrollado también en el seno de gases apolares como CO₂ donde la descomposición de las moléculas en la interfase punta-muestra ocurre sin que sea necesaria la formación de un menisco líquido. Además, se ha demostrado cómo tanto las nanoestructuras poliméricas realizadas en atmósfera de CO₂ como las fabricadas en atmósfera de octano actúan como nanomáscaras frente a ataques químicos con HF.

Las nanolitografías basadas en el microscopio de fuerzas ofrecen la posibilidad de fabricar dominios de tamaño nanométrico sobre una superficie de silicio. Empleando esta cualidad se ha desarrollado un método que permite el posicionamiento de moléculas sobre motivos de SiO₂ fabricados con el AFM sobre un sustrato de silicio. Este método logra la deposición preferencial de moléculas en disolución sobre regiones específicas de un sustrato dirigiendo el posicionamiento molecular mediante las fuerzas electrostáticas que las moléculas mantienen con su entorno. Se ha logrado una gran preferencialidad en el posicionamiento de imanes unimoleculares (Mn₁₂-bet) sobre motivos nanométricos de SiO₂ fabricados sobre una superficie funcionalizada con grupos amino. La evolución

temporal del proceso de deposición preferencial y la dependencia de su eficacia con el volumen de óxido se sometieron a estudio a fin de optimizar el método de deposición preferencial. Se demostró, mediante análisis estructural, la integridad de la molécula tras el proceso de deposición.

Este método de nanoposicionamiento mediante interacciones electrostáticas a sido desarrollado con éxito con moléculas de ferritina, que al variar su carga externa según el pH del medio en que se encuentren aportaron reversibilidad al método. La resolución del método de posicionamiento molecular que se ha desarrollado en la tesis supera los 10 nm, permitiendo alcanzar el confinamiento unidimensional de las moléculas tanto sobre motivos de tamaño nanométrico como a lo largo de una superficie de cm^2 . Al atacar con plasma de oxígeno los sustratos sobre los que se había realizado el posicionamiento molecular se demostró tanto la liberación de las nanopartículas contenidas en el interior de las biomoléculas como la posibilidad de reducir su tamaño desde los 7 nm iniciales hasta 1,6 nm. Las propiedades magnéticas de las biomoléculas depositadas no se han visto afectadas durante el proceso de deposición, lo que permite almacenar información magnética en partículas ordenadas mediante este método de deposición.

Por último, aprovechando las resistencia al ataque químico de las nanoestructuras fabricadas con el AFM, se ha trabajado en la fabricación de dispositivos electrónicos basados en nanohilos de silicio. Para ello se ha utilizado el microscopio de fuerzas como herramienta para la fabricación, con las técnicas de litografía desarrolladas, de nanomáscaras que permiten la fabricación de nanohilos de silicio a partir del ataque selectivo de sustratos de SOI.

Esta técnica permite la fabricación de nanohilos de silicio monocristalinos con una buena respuesta eléctrica de manera compatible con la tecnología CMOS basada en silicio. Se ha demostrado cómo esta técnica permite la fabricación de nanotransistores basados en nanohilos de silicio con una anchura de canal de 4 nm. Como ventaja adicional frente a otros métodos de síntesis de nanohilos, esta técnica permite fabricar nanodispositivos complejos, como se ha demostrado al fabricar un nano-

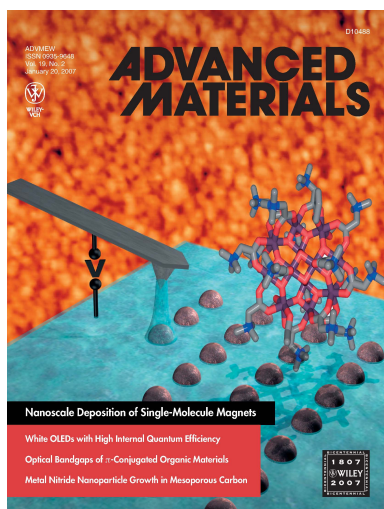
transistor de 4 terminales y un nanotransistor con el término caligráfico "NANO" en su interior. Finalmente, se ha demostrado como mediante la combinación de las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro y las propiedades físicas de los nanohilos de silicio es posible la fabricación de fotosensores con una región activa 600000 veces más pequeña que los fotosensores comerciales y una velocidad de respuesta 100 veces superior.

El principal objetivo de las técnicas y protocolos que se han desarrollado en esta tesis ha sido el de proveer a la comunidad científica de nuevas herramientas que permitan, en un futuro próximo, avanzar tanto en el estudio de las interacciones moleculares como en la fabricación de gran variedad de dispositivos y sistemas sensores. Los avances que se produzcan en este campo de investigación permitirán crear dispositivos basados en las propiedades únicas que exhiben determinadas moléculas y nanopartículas, superando los actuales límites en la miniaturización de los mismos.

Lista de publicaciones

1. Martínez, J; Martínez, RV; García, R. “Silicon Nanowire Transistors with a Channel Width of 4 nm Fabricated by Atomic Force Microscope Nanolithography”. *Nano Letters* **8** (11): 3636-3639 (2008).
2. Martínez, RV; Losilla, NS; Martínez, J; Huttel, Y; García, R. “Patterning polymeric structures with 2 nm resolution at 3 nm half pitch in ambient conditions”. *Nano Letters* **7** (7): 1846-1850 (2007). Artículo en portada (★).
3. Martínez, RV; García, F; García, R; Coronado, E; Forment-Aliaga, A; Romero, FM; Tatay, S. “Nanoscale deposition of single-molecule magnets onto SiO₂ patterns”. *Advanced Materials* **19** (2): 291-+ (2007). Artículo en portada (†).
4. Martínez, RV; Losilla, NS; Martínez, J; Tello, M; García, R. “Sequential and parallel patterning by local chemical nanolithography”. *Nanotechnology* **18** (8): art. no.-084021. (2007).
5. García, R; Martínez, RV; Martínez, J. “Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies”. *Chemical Society Reviews* **35** (1): 29-38. (2006).
6. Martínez, RV; García, R. “Nanolithography based on the formation and manipulation of nanometer-size organic liquid menisci”. *Nano Letters* **5** (6): 1161-1164. (2005).

★



†

